単層カーボンナノチューブ
－ TUBALL™ BATT，TUBALL™ FOIL シリーズ －

楠本化成㈱
添加剤事業部　国際営業本部

楠本化成株式会社は2017年5月31日に現時点でルクセンブルグを本社とした世界最大の単層カーボンナノチューブグローバル製造企業であるOCSiAl（オクサイアル）社と日本国内における総代理店契約を締結しリチウムイオン電池分野についても拡販中である。

リチウムイオン電池は電池分野について最もダイナミックで，最速の成長分野であり，2015年には全世界で10億米ドルの売上がある。

第1表　電池用途向けのTUBALL™ シリーズの商品群

商品名	溶媒または担体	TUBALL™ 含有量 /%	応用例・適用樹脂系
SWCNT 75%	なし	100	すべてのご用途
BATT H_2O	水	0.2、0.4	電池、水系コーティング剤
BATTNMP	N- メチル -2- ピロリドン	0.2、0.4	リチウムイオン電池
FOIL AL	アルミニウム箔	－	リチウムイオン電池 リチウムイオンキャパシタ
FOIL CU	銅箔	－	

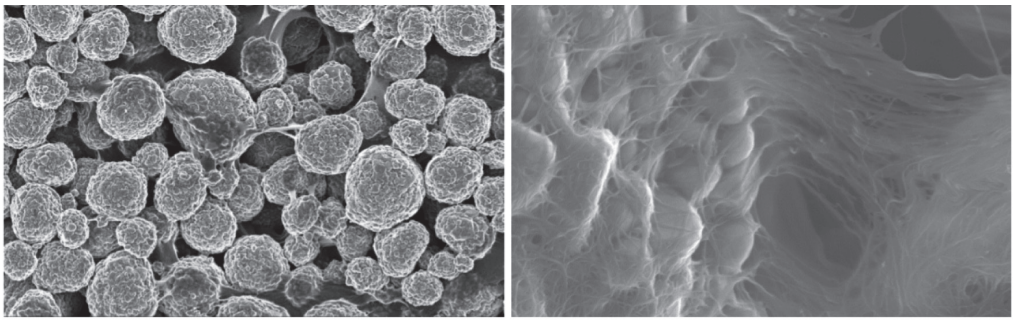
「JETI」2017年10月号で紹介されたように，OCSiAl社ではTUBALLTM単層カーボンナノチューブについて製造販売を実施。ただし粉末状の単層カーボンナノチューブは使い勝手が悪く，本来の性能を発揮させるには必ずしも良好な商品形態とは言えない。

このため使い勝手を向上させるため，水やNMPに分散した商品をTUBALL BATTシリーズとして拡販。またリチウムイオン電池の集電体として利用されるアルミニウム箔や銅箔上にTUBALLTM単層カーボンナノチューブを塗布，界面インピーダンス低減や密着性向上を目的としてTUBALL FOILシリーズとして拡販。その商品群について第1表について示す。

リチウムイオン電池の改良のためには，活物質以外のバインダーや導電材料を徐々に低減。通常の導電性カーボンブラック，グラファイトを高特性導電性カーボンブラックは多層カーボンナノチューブに置換し電極中での活物質量を96-98%に向上。さらなる性能向上のため単層カーボンナノチューブへの置換によりコバルト酸リチウム（LCO）の系では0.02-0.06重量％で良好な結果となり，リン酸鉄リチウムの配合系では導電性カーボンブラックやグラファイトを0.1重量％の単層カーボンナノチューブに置換することで使用バインダー量を低減しエネルギー密度を10%向上に成功。

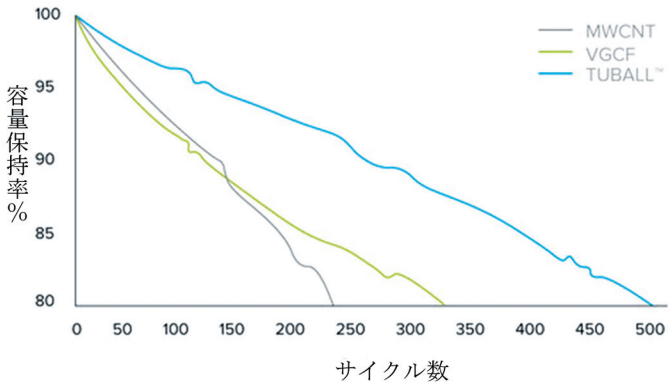
第1図にはNCM（ニッケル-コバルト-マンガン三元系正極材料）に対して0.1重量の%TUBALL™ 単層カーボンナノチューブを配合化した写真を示す。0.1重量％というごくわずかな添加量であっても，しっかりとしたネットワークを形成可能である。

中国においてリチウムイオン電池大手メーカーの1社であるBAK社は2016年6月に深圳において実施された国際セミナーにおいてシリコーンアノード系において同社リチウムイオン電池の評価結果を発表。18650サイズの電池で標準容量を

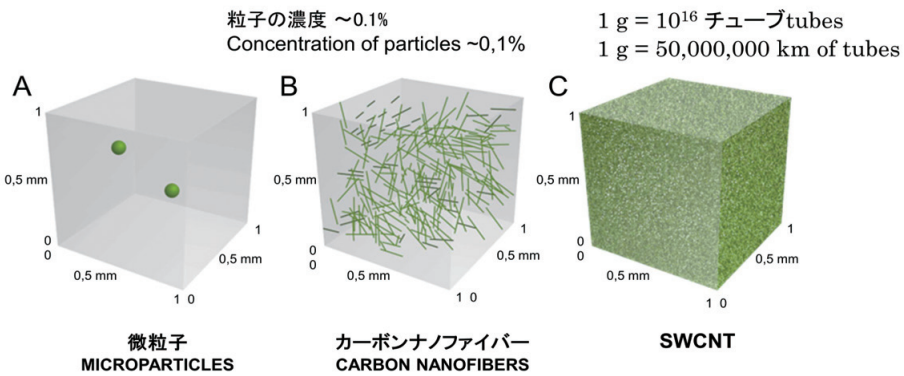


左　NCM 電極のみ　　右　0.1 重量 % の単層カーボンナノチューブを配合

第 1 図　NCM（ニッケル - コバルト - マンガン三元系正極材料）に TUBALL™ 単層カーボンナノチューブを配合化した際の SEM（走査型電子顕微鏡）写真



第 2 図　シリコーンアノードを用いた高エネルギーの 18650 による導電助剤の比較



第 3 図　0.1 重量 % 濃度の物質が 1㎣中に存在するイメージ図（コンピュターシュミュレーションによる）

3.5Ah を製造，350 - 500 サイクルの評価を実施。第2図にはTUBALL™ BATT H2O を利用した配合について検証結果を添付した。既存で利用されている MWCNT や炭素繊維系の材料ではサイクル特性に顕著な差異は見受けられないものの，TUBALL™ 単層カーボンナノチューブを系中に配合化することにより劇的なサイクル特性の向上がみられる。これは TUBALL™ 単層カーボンナノチューブが既存の導電材料と比べてごくわずかな添加量であっても系中に 3D ネットワークを形成していることによると考えられる。

第 3 図では微粒子（ミクロンサイズ粒子），カーボンナノファイバー，TUBALL™ 単層カーボンナノチューブを 0.1 重量％の濃度で $1mm^3$ の立方体に存在する場合のイメージ図を示す。微粒子，カーボンナノファイバーでは粒子同士の接触が皆無ないしそう多い状態ではなく，導電ネットワークを形成するにはさらに材料を添加する必要があるといえる。しかしながら TUBALL™ 単層カーボンナノチューブの場合，0.1 重量％でも系中に多数存在することが分かる。1g の TUBALL™ 単層カーボンナノチューブには 10^{16} 本のカーボンナノチューブが存在し，仮にこれらをすべて直線状でつなぎ合わせれば，その総延長は五百万 km にも及ぶ。

TUBALL™ 単層カーボンナノチューブはすでに産業用途向けで利用が拡大しつつある状況であり，ごくわずかな添加量でも系中に導電性の 3D ネットワークを形成して，電池特性に大きく貢献することが可能である。すでに韓国，中国の電池メーカーより TUBALL™ 単層カーボンナノチューブ自社製品に採用した事例が報告されており，特に電気自動車のエネルギー貯蔵元として期待されるリチウムイオン電池では電池特性向上において TUBALL™ 単層カーボンナノチューブは欠かすことのできない材料であることが理解できる。TUBALL™ 単層カーボンナノチューブを新商品開発に検討することで，新たな境地を切り開かれることを期待する。

[問合せ] 楠本化成㈱
東京 TEL：03-3292-8685（添加剤事業部 営業本部）
03-3292-8687（国際営業本部）
大阪 TEL：06-6452-2011
E-mail：info_TUBALL@kusumoto.co.jp