

平成 2 0 年 度 実 施 方 針

ナノテクノロジー・材料技術開発部

1. 件名：プログラム名 ナノテク・部材イノベーションプログラム・エネルギーイノベーションプログラム

(大項目) カーボンナノチューブキャパシタ開発プロジェクト

2. 根拠法

独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構法第 1 5 条第 1 項第 2 号

3. 背景及び目的・目標

ナノテク・部材イノベーションプログラムの目的である、情報通信、環境、エネルギー、医療等のさまざまな産業分野に革新的進歩をもたらすナノテクノロジーによる基盤技術の構築及び革新的産業技術による国際競争力の強化、を達成するために実施するものである。これによりナノテクノロジーを産業化するための基盤技術（ナノマテリアル・プロセス、ナノ加工・計測技術等）を確立し、ナノテクノロジー材料の実用化を目指す。

カーボンナノチューブは、ナノマテリアルの代表的素材であり、従来素材が持たない新しい機能を持った炭素系材料である。高配向性を有した単層カーボンナノチューブの開発は、基盤的なマテリアルプロセスの開発であり、その構造・特性を生かしたキャパシタ（蓄電部材）への応用は、ナノテク・部材イノベーションプログラムの産業化展開の代表的な成果になる観点からも必要である。

本事業はナノテクノロジー技術戦略マップの自己組織化分野において、カーボンナノチューブを用いたキャパシタ開発の技術要素として、その重要性が上げられている。

本プロジェクトでは、キャパシタの電極材料として活性炭に代わりカーボンナノチューブを用いる。これにより、粉体成型により製作された活性炭電極のような接触抵抗を無くし、電極材料に起因するセルの内部抵抗を最小限にすることを可能にし、キャパシタの需要に求められる高出力、高エネルギー密度、長寿命の電気二重層キャパシタを開発する。そのために、高度に配向した長尺単層カーボンナノチューブの大量合成技術の開発及び本カーボンナノチューブを用いたキャパシタ製造技術の開発を実施する。これにより、プリンタ・コピー機用予熱電源、フォークリフト・電車で用電源等の耐久性が要求されるキャパシタ需要に対応し、省エネルギー効果を上げる。

また、カーボンナノチューブの大量合成技術の開発を実施することにより、カーボンナノチューブ製造のコストダウンも実施する。

従来の活性炭を電極に用いたキャパシタに代わり、カーボンナノチューブを用いた高性能キャパシタを開発する。キャパシタの目標は、耐久性のあるエネルギー密度が 20Wh/kg 以上のキャパシタを開発する。この目標を達成するために、研究開発項目①「カーボンナノチューブ量産化技術開発」を実施し、研究開発項目②「カーボンナノチューブキャパシタ開発」を実施する。

上記開発を達成するために、以下の研究開発項目を実施する。

[委託事業]

・研究開発項目①「カーボンナノチューブ量産化技術開発」

単層カーボンナノチューブの直径、長さの制御技術、高効率合成技術を開発し、キャパシタ応用に最適な高純度で高配向性を有した長尺の単層カーボンナノチューブ構造体の大量合成技術の開発を行う。

(中間達成目標) 平成20年度

- (1) グラフェンシート構造で構成され、層の数が1層で、外径が1nm~5nmの配向した単層カーボンナノチューブを生成する技術を開発する。生成物の比表面積が1,200m²/g以上、触媒・担持体含有率0.01%以下、かつ生成物全重量に占めるカーボンナノチューブの重量98%以上。高配向性を有したカーボンナノチューブ構造体の高さ(長さ)が5mm以上。
- (2) 高配向性を有し高密度化された単層カーボンナノチューブ構造体を作製する技術を開発する。イオンが通過できるナノスケールのメソポアを確保しつつ、単層カーボンナノチューブの間隔を制御する。かさ密度0.5g/cm³以上、又はカーボンナノチューブ充填率75%以上であること。
- (3) 単層ナノチューブの側面、端面の開口等によって、上記(2)を満たし、かつ比表面積2,000m²/g以上の単層カーボンナノチューブ構造体を開発する。
- (4) 成長効率(生成物/触媒重量比)100,000%以上、投入炭素原料に対する生成物収率10%以上、生産速度0.03g/h・cm²、又は100g/日の生産量以上の合成技術を開発する。

(最終達成目標) 平成22年度

- (1) 中間目標(1)のスペックを満たし、かつ、カーボンナノチューブ構造体の高さ(長さ)が10mm以上の単層カーボンナノチューブを生成する技術を開発する。
- (2) 成長効率(生成物/触媒重量比)200,000%以上、投入炭素原料に対する生成物収率10%以上、生産速度0.06g/h・cm²以上、又は1,000g/日の生産量の合成技術を開発する。
- (3) カーボンナノチューブの高密度化技術、開口技術、成型技術、化学修飾等を組み合わせ、キャパシタの電極に適したナノカーボン材料を作成する。

・研究開発項目②「カーボンナノチューブキャパシタ開発」

高密度、高純度、高配向性を有するカーボンナノチューブは、比表面積あたりの電気容量が活性炭より大きく、高エネルギー密度の電極材料となる可能性を有している。このカーボンナノチューブを大容量キャパシタに用いるために、キャパシタ製造技術(集電体、電極圧縮高密度化、電極接合、電流引出に関する技術)を開発し、その特性を評価する。これらの技術を基に、良好なサイクル特性を維持し、かつ、高いエネルギー密度とパワー密度を有するキャパシタを開発する。さらに、コンポジット電極活物質の添着技術や高密度充填技術によりさらに高いエネルギー密度を持つ電極を作製する。

(中間達成目標) 平成20年度

- (1) 15Wh/kgのエネルギー密度、10kW/kgのパワー密度を持つキャパシタをデバイスレベルで開発する。
- (2) キャパシタ素子の電極体積占有率を50%以上にする。
- (3) 作動電圧3V以上のキャパシタ素子を開発する。

(最終達成目標) 平成22年度

- (1) 20Wh/kgのエネルギー密度、10kW/kgのパワー密度を持ち、寿命15年を有するキャパシタをデバイスレベルで開発する。
- (2) キャパシタ素子の電極体積占有率を90%以上にする。
- (3) カーボンナノチューブ/集電体界面と電極引出部の抵抗を低減させ、時定数を2.0ΩF以下にする。
- (4) 電極活物質の高密度充填により、コンポジット電極内の活物質充填率を80%にする。

最終達成目標(2)、(4)の技術により高エネルギー密度化が、最終達成目標(3)の技術より高パワー密度化がそれぞれ期待でき、これらにより最終達成目標(1)を達成する。

4. 実施内容及び進捗状況

独立行政法人 産業技術総合研究所 ナノカーボン研究センター長 飯島澄男氏をプロジェクトリーダーとし、以下の研究開発を実施した。

4. 1 平成19年度委託事業内容

研究開発項目①「カーボンナノチューブ量産化技術開発」においては、以下の6項目について検討、実施した。(実施体制：日本ゼオン株式会社、産総研)(1)触媒・助触媒・基板の研究

Feコロイドを用いたウェットプロセス触媒の形成方法を開発し、純度99.99%以上のSWNT成長を確認した。CNTの直径はコロイドの直径に依存せず、触媒の塗布量(密度)に相関して変化することが判明した。

さらに、ウェットプロセスで形成した硝酸鉄触媒とアルミナ助触媒を積層させた基板を開発し、BET比表面積 $1000\text{m}^2/\text{g}$ 、収量 $1.0\text{mg}/\text{cm}^2$ のカーボンナノチューブの成長に成功した。大面積化が可能な塗布方法について検討を行い、A4サイズのバーコーティング、キャップコーティングによる塗布方法を開発した。

(2)大面積化カーボンナノチューブ合成技術の開発

大型基板で均一にカーボンナノチューブを合成するCVD合成技術を開発するために、小型CVD炉での実験結果と流体シミュレーションの結果の整合性を取ることで、CVD炉内の流体シミュレーションモデルを構築した。構築したシミュレーションモデルを用いて大型CVD合成炉のシャワー形状を設計し、さらにCVD条件(ガス量、炉温度など)を最適化することで、A4サイズ触媒基板(従来の140倍の面積)1枚あたりにCNT約1gを合成することに成功した。

さらに流体シミュレーションにより、窒素用の大面積CVD用シャワーを開発し、高価なヘリウムガスを窒素ガスに置き換えることに成功し、カーボンナノチューブ製造コスト低減(従来の約1/5)の目処付けを行った。スーパーグロス大面積CVD合成装置検討システムの全自動化改造で、A4サイズサンプルの生産量を約3倍に増加させることに成功した。シャワー、流体シミュレーション等の技術知識を駆使して、連続合成装置を設計・製作した。

(3)長尺化・高効率カーボンナノチューブ合成技術の研究

スーパーグロス法の最適化、新しいプロセスの模索、より高活性の触媒開発、触媒失活のメカニズムの解明等を行った。カーボンナノチューブ成長時の触媒を直接観察できるBALL-CVDを開発し、水分の効果を検証した。その結果、水分には触媒を覆って失活させるカーボンを取り除く作用があり、触媒の賦活能があることが解明された。特定の成長条件で発現する超寿命成長、ハイパーモードを見出し、高さ1cmのフォレストの合成に成功した。

(4)構造制御カーボンナノチューブ合成技術の研究

構造制御カーボンナノチューブ合成技術については、品質制御技術の検討を行った。フォレストにカーボン不純物が付着することを見出し、その定量的評価をおこなった。通常時でのフォレストのCNT純度は97%と評価された。成長雰囲気中のガス分析を行い、COが触媒寿命に大きな影響を与えることを見出した。COと水分を添加することで制御した状況で長寿命成長を発現させることに成功した。

(5)キャパシタ最適カーボンナノチューブ探索及び合成技術の研究

開発した単層カーボンナノチューブフォレストに開口処理を施し、キャパシタとして60%の電気容量の増加を達成。本単層カーボンナノチューブフォレストを電極材料として用いるキャパシタは、活性炭を電極とする従来型のキャパシタより高エネルギー密度及びハイパワー密度を有する事を実証した。

(6)単層カーボンナノチューブ標準化のための計測評価技術の開発

単層カーボンナノチューブ標準化のためにUV吸収、蛍光発光法及びラマン分光法を用いた単層ナノチューブの直径評価技術を開発し、得られた結果をISO標準化にむけたワーキングドラフトに反映させた。

研究開発項目②「カーボンナノチューブキャパシタ開発」において、以下の3項目について検討、実施した。(実施体制：日本ケミコン株式会社、産総研)

(1)デバイス製造技術の開発

SG-SWCNT構造体を低抵抗で集電体に接合するための技術として、平成19年度に導入した電極表面処理装置によるSG-SWCNT構造体/集電体界面処理を検討し、出力密度の向上を確認した。この技術に加え、電極接合装置（平成19年度導入）を用いたSG-SWCNT構造体/集電体接合の検討により、平成18年度に開発した物理的なプレスによる接合技術に関して、実用化可能で接合するプレス圧力（初期条件の1/10以下）になる条件を見出した。また、集電体とセパレータの性能条件の検討では、エッチング手法や条件の異なるAl集電体を用いたプレス接合の検討を行い、表面形態と接合状態の関係を明らかにした。

(2)高性能化技術開発

平成19年度に導入した電極表面分析装置を用いて、劣化後の電極表面に存在する1～数十nmの電極細孔壁面に生成された表面官能基や堆積物の同定を行い、SG-SWCNT電極表面の堆積物量が従来活性炭電極よりも少ないことが優れた寿命特性の一要因であることを見出した。また、キャパシタ用単層カーボンナノチューブの構造最適化に必須の充放電メカニズムの解明を行った結果、電極シートの電気伝導性変化などから、半導体性チューブへの電気化学的ドーピングによる充放電機構を明らかにした。また、高エネルギー密度を実現するための重要技術である開口処理について検討し、二酸化炭素による酸化・開口処理によって、現状の量産SG-SWCNTにおいて比表面積の大幅な増加と電気容量の改善を確認した。ナノチューブ電極を用いたセルの寿命に関する評価では、平成19年度に導入した小型キャパシタ寿命評価解析装置を用いてセルの耐電圧試験を行い、従来活性炭電極を用いたセルに比べ高い耐電圧(3V以上)を有することを明らかにした。

(3)コンポジット電極開発

フルオレンやチオフェンなどの有機ポリマーを活物質としたSG-SWCNTコンポジット電極を作製し、電極シートあたり $300F \cdot g^{-1}$ 以上の大きな微分容量密度を発現することを見出した。開発したコンポジット電極を用いたキャパシタセルを作製して評価を行ったところ、 $20-30Wh \cdot L^{-1}$ という大きなエネルギー密度を発現することを確認した（有機活物質の合成：岡山大学再委託，ポリマー重合：産総研環境化学研究部門の協力による成果）。また、上記有機ポリマーに加え、高い擬似容量を発現する RuO_2 とSG-SWCNTを用い、EPD法による電極作製の検討及びキャパシタ特性評価を行った。作製した複合体電極を用いて水系キャパシタ特性について評価したところ、電極重量当たりエネルギー密度 $22Wh \cdot kg^{-1}$ 、パワー密度 $5kW \cdot kg^{-1}$ (素子体積あたりそれぞれ $13Wh \cdot L^{-1}$ 、 $3kW \cdot L^{-1}$)以上となった。また、サイクル特性に関しては2万サイクルまで初期容量の97%を維持した（〇—再委託 東京農工大）。

4.2 実績推移

	18年度（契約額）	19年度（契約額）
	委託	委託
実績額推移		
①特別会計（需給）（百万円）	479	432
特許出願件数（件）	2	4（2月出願予定2件含む）
論文発表数（報）	3	5
フォーラム等（件）	0	0

5. 事業内容

独立行政法人 産業技術総合研究所 ナノカーボン研究センター長 飯島澄男氏をプロジェクトリーダーとし、以下の研究開発を実施する。実施体制については、別紙を参照のこと。

5. 1 平成20年度事業内容

研究開発項目①「カーボンナノチューブ量産化技術開発」においては、以下の研究を実施する。(実施体制：日本ゼオン株式会社、産総研)

- (1) 触媒・助触媒・基板の研究
量産性に向いたできるだけ安価で、信頼性の高い触媒系の開発を行う。
再利用できる基板の開発を行う。
- (2) 大面積化カーボンナノチューブ合成技術の開発
大型基板で均一にカーボンナノチューブを合成するCVD合成技術を開発する。
連続合成技術を開発する。
- (3) 長尺化・高効率カーボンナノチューブ合成技術の研究
スーパージョイント法の最適化、新しいプロセスの模索、より高活性の触媒開発、触媒失活のメカニズムの解明等により、長寿命の触媒及び成長プロセスの開発を行い、最終目標(10mm)の配向バルクカーボンナノチューブ構造体の成長技術を確立する。
- (4) 構造制御カーボンナノチューブ合成技術の研究
カーボンナノチューブ構造体の配向性、直径、品質、密度、純度及び比表面積を制御する合成技術を開発する。配向性を定量的に評価する技術を開発し、配向性に寄与する合成パラメーターを抽出し、配向性制御を目指す。
- (5) キャパシタ最適カーボンナノチューブ探索及び合成技術の研究
構造制御されたカーボンナノチューブ構造体からキャパシタに最適なカーボンナノチューブ構造体の探索・設計・評価を進める。
- (6) 単層カーボンナノチューブ標準化のための計測評価技術の開発
平成19年度に引き続き、単層カーボンナノチューブ標準化のための計測評価技術を開発し、得られた結果を、ISO標準化にむけたワーキングドラフトに反映させる。

研究開発項目②「カーボンナノチューブキャパシタ開発」においては、以下の研究を実施する。(実施体制：日本ケミコン株式会社、産総研)

- (1) デバイス製造技術の開発
平成20年度は、10F級デバイス作製に向けた中・大型SG-SWCNT電極作製及びキャパシタセル作製の技術開発を行う。また、開口処理(高表面積化)試料に適した電極高密度化技術及び電極接合技術の開発を行う。
- (2) 高性能化技術開発
単層カーボンナノチューブ構造体がキャパシタ電極として高いエネルギー密度及び出力密度を発現するため、CNTの直径、配列を制御し、イオンが拡散する電極内細孔空間構造の最適化を検討する。単層カーボンナノチューブ構造体を用いたキャパシタの電圧負荷に対する劣化メカニズム機構に関して、容量劣化の主要因である電極表面組成変化や、キャパシタデバイスの寿命劣化原因の一つである発生ガスの防止技術を開発するために、発生ガス分析などを検討する。
- (3) コンポジット電極の研究開発
コンポジット電極に関して、電極活物質の分子設計、合成及びSG-SWCNT構造体への添着技術についての検討を行う。電極活物質の設計・製造を行う。電極活物質の候補の中でフルオレンやチオフェン、それらの誘導体を中心とした有機活物質ポリマー前駆体(活物質モノマー)の合成を岡山大学に再委託して実施する。また、産総研環境化学研究部門の協力の下、高いエネルギー密度が期待される活物質である新規フルオレン系導電性高分子の重合技術を開発する。さらに、検討した活物質/SG-SWCNTコンポジット電極を用いた10F級デバイス製作技術の開発を行う。

5. 2 平成20年度事業規模

委託事業

①特別会計(需給) 345百万円(継続)

(注) 事業規模については、変動があり得る。

6. その他重要事項

6. 1 評価

独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（以下、「NEDO技術開発機構」という。）は、技術的及び政策的観点から、研究開発の意義、目標達成度、成果の技術的意義並びに将来の産業への波及効果等について、外部有識者による研究開発の中間評価を実施する。

6. 2 運営・管理

研究開発全体の管理・執行に責任を有するNEDO技術開発機構は、経済産業省及び研究開発責任者と密接な関係を維持しつつ、プログラムの目的及び目標並びに本研究開発の目的及び目標に照らして適切な運営管理を実施する。具体的には、必要に応じて設置される技術検討委員会等における外部有識者の意見を運営管理に反映させるほか、四半期に一回程度プロジェクトリーダー等を通じてプロジェクトの進捗について報告を受けること等を行う。

6. 3 複数年度契約

平成18～20年度の複数年度契約を行う。

6. 4 その他

本研究によって得られたあらゆる知的財産、また本研究の過程又は成果に基づき開発したプログラム、サンプル若しくは装置などの成果物について、本プロジェクト外（国内外）への供試・開示については、事前にプロジェクトリーダーとNEDO技術開発機構に連絡する。その際に、NEDO技術開発機構が申請書の提出を求めた場合は、これに応じ速やかに提出する。

7. スケジュール

本年度のスケジュール： 平成20年3月上旬・・・部長会
3月中旬・・・運営会議

8. 実施方針の改訂履歴

(1) 平成20年7月、イノベーションプログラム基本計画の制定により、「3. 背景及び目的・目標」の記載を改訂。

(別紙)「カーボンナノチューブキャパシタ開発プロジェクト」実施体制

