

平成 2 1 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 $1,200\text{m}^2/\text{g}$ 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 $0.5\text{g}/\text{cm}^3$ 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 $2,000\text{m}^2/\text{g}$ 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 $0.03\text{g}/\text{h}\cdot\text{cm}^2$ 、又は100g/日の生産量以上の合成技術を開発する。

(最終目標) 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 $0.06\text{g}/\text{h}\cdot\text{cm}^2$ 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。

(中間目標) 平成20年度

- (1) $15\text{Wh}/\text{kg}$ のエネルギー密度、 $10\text{kW}/\text{kg}$ 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。

(最終目標) 平成22年度

- (1) $20\text{Wh}/\text{kg}$ のエネルギー密度、 $10\text{kW}/\text{kg}$ 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 $2.0\Omega\text{F}$ 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20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

基板再利用プロセスの開発に成功した。塗布液の改良で単層カーボンナノチューブ(SWCNT)成長の安定性の改善に成功した。湿潤触媒塗布、SWCNT合成、SWCNT回収、基板クリーニングを連続でかつ全自動で行える、基板長期耐久試験システムを導入・立ちあげた。

(2) 大面積化カーボンナノチューブ合成技術の開発

A4サイズサンプルの品質評価を行い、品質の不均一性が新しい課題として判明した。また、スーパージョイント大面積CVD合成装置検討システムにおいて、A4サイズサンプルの合成の再現性が取れない状況が続いていたが、原因解明のための対策・実験を継続した結果、再現性の実現の可能性を見出すことに成功した。

流体シミュレーションによって、連続合成検討システム（連続炉）に搭載する各種要素技術について、CNT合成に最適なガス給排気系を設計した。連続合成検討システム（連続炉）を立上げ、実験条件を最適化することにより、従来法で合成したSWCNTと同等のSWCNTを連続合成検討システム（連続炉）で合成することに成功した。

(3) 長尺・高効率カーボンナノチューブ合成技術の研究

基板面積当たりの収量を増加させるために、炭素源供給を最適化する合成法を開発を開始した。炭素効率20%（前年度までの実績の2倍）、平均収量7.5mg/cm²（前年度までの実績の5倍）、比表面積1100m²/gを達成した。これにより基本計画の成長効率100,000%以上、炭素効率10%以上、生産速度0.03g/h・cm²を達成した。

(4) 構造制御カーボンナノチューブ合成技術の研究

触媒形成の温度といった触媒形成条件を制御することにより、カーボンナノチューブ構造体中の、カーボンナノチューブのサイズ、密度、高さ、収量の制御を行った。触媒形成プロセス調整で直径制御(1.9~3.2nm)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

高効率SWCNT合成及び、触媒形成プロセス調製CVD装置で合成したカーボンナノチューブを用いたキャパシタを試作し、基本性能を評価した。

(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

SWCNT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SWCNTの純度評価技術を開発し、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

最終目標である1000F級キャパシタ開発を踏まえ、大型CNTシートの作製を開始した。大量入手可能な汎用CNTをモデル材料としてCNT分散技術を駆使することで、バインダーフリーにもかかわらず高い力学的（引っ張り）強度を持つ大型（200mmΦ）CNTシートの作製に成功した。さらに平成19年度までに開発したSWCNTと集電体との接合技術により、評価用キャパシタ電極面積（約2cm²）の約20倍（約40cm²）のCNT電極をバインダー・接着剤フリーで作製した。

また評価用キャパシタとして、40Fの積層SWCNTキャパシタを作製し、中間目標（15Whkg⁻¹, 10kWkg⁻¹）を上回る16Whkg⁻¹のエネルギー密度、10kWkg⁻¹の最大パワー密度を持つセル作製に成功した。

(2) 高性能化技術開発

量産SWCNTにおいて混入可能性のある金属不純物の影響に関して分析・検討し、酸処理による金属除去条件の最適化を開始した。

蓄電メカニズム、開口処理方法による細孔径の制御、細孔内への電解液・電解質イオンの浸透が十分であるかなど、開口による高エネルギー密度化のための条件を検討し、電解液が十分浸透できる処理条件を明らかにした。一方で、開口処理による電気容量増加に一定の上限があることが明らかになってきたので、エネルギー密度の更なる向上のための検討を開始した。

(3) コンポジット電極開発

有機ポリマーおよびその原料モノマーとして、数十種類の新規フルオレン誘導体および数種類のポリフルオレンを合成し、活物質と SG-SGCNT とのコンポジット電極を作製した（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）。正極材料にポリフルオレンコンポジット電極を用いた SWCNT キャパシタは、DC 負荷前では 28 Wh kg⁻¹ と高いエネルギー密度を有し、さらに 1000 時間の DC 負荷後においても活性炭セルの約 2 倍のエネルギー密度を維持することを明らかにした。

また上記有機ポリマーに加え、高い擬似容量を発現する金属酸化物の中で、より安価な材料である酸化マンガンを用いたコンポジット (MnO₂/SWCNT) 電極の作製に成功し、活性炭セルの約 4 倍のエネルギー密度が期待できる非水系レドックスキャパシタ負極材料であることを確認した。

4. 2 実績推移

	18年度	19年度	20年度
	委託	委託	委託
需給勘定	479	432	345
特許出願件数(件)	2	4 (2月出願予定2件含む)	7 (2月出願予定3件含む)
論文発表数(報)	3	5	3
フォーラム等(件)	0	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21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

基板の変形防止技術開発を行う。基板の変形、基板の更なる大面積化、基板の多数回再利用を兼ね備える基板、湿潤触媒、触媒調整プロセスの開発を行う。更なる高収率、高品質、構造制御を実現するために、新触媒系の検討を行う。また、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

流体シミュレーションを用いてスーパーグロス大面積CVD合成装置検討システムのガス供給系を再設計し、A4基板よりさらに大面積のCNT成長技術を開発する。装置改良により生産量を向上させ、キャパシタ作製に十分な量のCNTサンプルを日本ケミコン株式会社に供給する。

スーパーグロス法の連続合成に適した、かつ量産機に適した金属材料を用いて、連続合成検討システム(連続炉)の炉壁およびガス供給シャワー等を構成し、金属製連続炉での安定的連続生産を目指す。

- (3) 長尺・高効率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キャパシタ電極の採算性を向上させるために、基本計画の数値目標を複数同時に満たし、さらに製造コストを低減する合成技術開発を行う。具体的には、炭素源、触媒賦活物質の適性について検討する。超高速成長の安定性・再現性を確保する。炭素不純物の付着機構を解明・制御することなどで、高純度と高収量と高比表面積を同時に満たす合成手法を開発する。
- (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。従来の TEM、ラマンにかわる、合成したカーボンナノチューブの簡便な工業的かつ簡便な評価法を確立する。
- (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20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
 1000F級デバイス作製に向けた大型SWCNT電極作製およびキャパシタセル作製の技術開発を開始する。平成20年度より開始した汎用CNTを用いた大型シート作製技術および集電体との接合技術を基に、SWCNTを用いた大型電極作製検討を開始する。また最終目標を踏まえたSWCNTキャパシタの寿命評価手法として、自己放電試験並びに充放電試験も実施し、信頼性(寿命)、安全性の評価を進める。
- (2) 高性能化技術開発
 平成20年度に引き続き、量産SWCNTにおいて混入の可能性のある金属不純物の影響に関して検討を進める。SWCNTキャパシタの寿命特性に大きな影響を与える金属元素を絞り込み、詳細な分析を実施する。
- (3) コンポジット電極の研究開発
 平成20年度に引き続き、廉価な金属酸化物系(再委託先：東京農工大学)や、ポリフルオレンなどの有機ポリマー系(再委託先：岡山大学)を用いた活物質/SWCNTコンポジット電極に関する検討を行い、その優位性を比較検討しながら進める。

5. 2 平成21年度事業規模

委託事業

需給勘定

301百万円(継続)

事業規模については、変動があり得る。

6. その他重要事項

(1) 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。

(2) 複数年度契約

平成18～22年度の複数年度契約を行う。

(3) 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21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21年3月、制定

(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

