

平成 2 2 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十五条第 1 項第 1 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（CNT）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（SWCNT）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製する。

・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 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 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、独立行政法人産業技術総合研究所）

(1) 触媒・助触媒・基板の研究

基板長期再利用試験システムを用いて基板の長期寿命試験を実施し、基板の再利用プロセスの開発、基板の変形防止技術の開発に成功した。また、湿潤触媒、湿潤助触媒の改良をおこない、基板再利用まで含めたプロセスに最適な安定・均一な塗布技術開発に成功し、A4 サイズ基板での均一成長に成功した。

(2) 大面積化カーボンナノチューブ合成技術の開発

スーパーグロース大面積 CVD 合成装置検討システムのガス供給系を流体シミュレーションを用いて再設計し、A4 基板よりさらに大面積（約 500x200mm²）基板での CNT 成長技術の開発に成功した。また、日本ケミコンからの要望に応じたキャパシタ作製向けの CNT サンプル提供を確実に実施した。

連続合成検討システム（連続炉）の炉壁、ガスシャワー等を CNT 成長に適した金属材料で構成し、石英炉と遜色ない CNT 成長に成功した。また、連続合成プロセス探索部を用いて炉材探索試験 CNT 合成環境に強い炉材の開発を実施し、金属化連続炉での CNT 合成に成功した。

(3) 長尺・高効率カーボンナノチューブ合成技術の研究

水分以外の触媒賦活物質と高効率成長の可能性を探索し、下記的一般則に従う限り、超高効率成長が可能であることを見出した。① 炭素源には、“酸素”を含んではいけない。② 賦活剤は、“酸素”を含まなければならない。炭素源、賦活剤は独立に制御できなくてはならない。新しい賦活剤により生産速度 0.1g/h・cm²を達成し、最終目標の生産速度 0.06g/h・cm²以上を達成した。スーパーグロース(SG)の成長のカイネティクスを調べ、水分のゼロ次反応を発見し、スーパーグロース法の化学反応モデルを構築した。

(4) 構造制御カーボンナノチューブ合成技術の研究

高分解能・広範囲で容易に成長カーブを測定できるテレセントリック光学システムを構築し、全自動合成装置をあわせて、所望の高さのナノチューブ構造体の作製を可能にした。

(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

FAST-CVD 法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、独立行政法人産業技術総合研究所）

(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 SG-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した。平成 21 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、汎用 CNT による大型キャパシタ用シートおよび電極作製を引き続き試みた。得られた 1000F 級相当の電極サイズの CNT 電極は、電解液含浸時にシートが復元（膨張）し、シートの低密度化が懸念された。次に、汎用 CNT と同条件で大型 SG-SWCNT シートの作製を試みたが、密度測定可能な均一シート形成が困難であった。そこで分散条件・分散溶媒・プレ分散の追加などの手法を駆使し、小型 SG-SWCNT シートと同程度の密度を有する大型 SG-SWCNT シートの作製に成功した。この大型 SG-SWCNT シートも汎用 CNT 同様、プレス接合すると電解液含浸に伴う復元現象が確認されたが、復元後も高いシート密度を維持できることが明らかとなっ

た。

(2)高性能化技術開発

SG-SWCNT キャパシタの寿命特性に関して、複数の異なる DC 負荷温度での SG-SWCNT キャパシタの寿命試験より、アレニウス則が成り立つ温度領域確認と寿命性能を推定した。その結果、プロジェクト目標（15年）を上回る約 16 年の寿命が推定された。

(3)コンポジット電極開発

平成 20 年度に引き続き、エステル基置換ポリフルオレンのキャパシタ負極材料としての評価を行ったところ、フルオレンモノマーユニット内の 9 位エステル基の悪影響による劣化が示唆された。そのため、主鎖末端にエステル基以外の電子吸引基を導入したフルオレンオリゴマー（フルオレンのユニット数：1-5）を再委託先である岡山大学にて合成し、得られたフルオレンオリゴマーと SG-SWCNT とのコンポジット電極の電位サイクル（電極寿命）試験を行い、キャパシタの負極材料としての評価を行った。その結果、100 サイクル後も n-ドーピングに対応したピーク電流が観測され、エステル基置換ポリフルオレンよりもサイクル特性が優れていることを確認した。

また、金属酸化物を用いたコンポジット電極開発では、平成 20 年度末に革新的な分散・添着処理により作製したナノ結晶チタン酸リチウム/SG-SWCNT コンポジット材料を用いた電極が、他のナノカーボン材料を用いた電極に比べ、キャパシタ負極材料として優れたレート特性を示すことを確認した。

4. 2 実績推移

	18年度	19年度	20年度	21年度
	委託	委託	委託	委託
需給勘定 (百万円)	479	432	345	304
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)	2
論文発表数 (報)	3	5	3	4
フォーラム等 (件)	0	0	0	0

5. 事業内容

上記の目的を達成するため、日本ゼオン株式会社常務取締役 荒川公平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 22 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、独立行政法人産業技術総合研究所）

(1) 触媒・助触媒・基板の研究

基板長期再利用試験システムを用いて得られた知見を大面積合成装置にフィードバックし、A4 基板での基板再利用技術を開発する。また、基板材質、湿潤触媒、湿潤助触媒の改良、触媒の作製条件、CVD 条件等の最適化検討を実施し、製造コストの更なる低減を目指す。また、触媒の作製条件を検討し、基板再利用まで含めたプロセスに最適な、安定化・均一化が可能な塗布技術を開発し、日本ケミコン株式会社に供給する CNT サンプル生産体制を構築する。

(2) 大面積化カーボンナノチューブ合成技術の開発

平成 21 年度に改造したスーパーグロス大面積 CVD 合成装置の最適化を行い、大面積基板 CNT 成長における品質不均一性（縁 G/D 劣化）改善技術を開発する。さら

に、平成 20 年度に開発された炭素源を最適に供給する合成法 (FAST-CVD) をスーパーグロス大面積 CVD 合成装置検討システムに応用するため装置設計、改造を行い、生産量の更なる向上を目指す。また、キャパシタ作製向けの CNT サンプルを日本ケミコン株式会社に提供する。

連続合成検討システム (連続炉) を用いて長時間での連続運転検討を実施し、連続運転における課題抽出、改善検討を実施し、長期連続合成技術を開発する。さらに、平成 20 年度に開発された炭素源を最適に供給する合成法 (FAST-CVD) を連続合成検討システムに応用するための装置設計、システム改造を行い、生産量の更なる向上を目指し、量産設備設計に向けた技術的知見の蓄積を図る。

(3) 長尺・高効率カーボンナノチューブ合成技術の研究

エチレン以外のカーボンナノチューブを合成できる炭素原料の探索を行う。飽和鎖状有機化合物、不飽和鎖状有機化合物、飽和環状有機化合物、不飽和環状有機化合物などを探索し、より安価で、効率的な成長法を模索する。特に、石油から大量かつ安価に生成されるジシクロペンタジエンについて調査する。

(4) 構造制御カーボンナノチューブ合成技術の研究

TEM 及びラマン分光法に代わるカーボンナノチューブの評価法の検討を継続する。具体的には、単層カーボンナノチューブの直径分布評価法として FTIR 分光法の検討を行う。また、純度を比表面積値によって評価することを想定し、比表面積の純度への依存性を調査する。

(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

カーボンナノチューブの直径がキャパシタの性能にどの程度影響するかを研究する。具体的には、より細かいカーボンナノチューブの合成技術の研究を行う。

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、独立行政法人産業技術総合研究所、東京農工大学、岡山大学)

(1) デバイス製造技術の開発

平成 21 年度に確立した、高自立性、高密度、集電体との良好な接着性を有する SG-SWCNT 電極作製技術を駆使し、引き続き作製した大型 SG-SWCNT 電極を作製し、最終目標の一つである 1000F 級キャパシタ作製を試みる。大型 SG-SWCNT 電極作製では、平成 21 年度に開発した高密度 ($0.5\text{g}/\text{cm}^3$ 以上) かつ大型 (約 $200\text{mm}\Phi$) の SG-SWCNT シート作製技術を基に、高密度 CNT シート作製装置 (平成 22 年度購入) を用いて、効率良く必要枚数作製する。得られたシートを必要サイズにカットし、これまでに確立した集電体接合技術により大型 SG-SWCNT 電極を作製する。作製した電極をセパレータと交互に多層積層し、キャパシタ素子を作製する。SG-SWCNT キャパシタは電解液含浸に伴い SG-SWCNT シートが膨張し、シートの低密度化によりキャパシタの体積容量密度が低下する。そのため、電解液含浸後においても高いシート密度 ($0.5\text{g}/\text{cm}^3$ 以上) を維持するキャパシタ製造技術を確立し、1000F 級 SG-SWCNT キャパシタを完成させる。

(2) 高性能化技術開発

上述したナノ結晶チタン酸リチウム/SG を用いたキャパシタを中心に更なる高性能化を目指す。ナノ結晶チタン酸リチウム/SG を用いたキャパシタ開発に関しては、東京農工大学との共同で行う。平成 21 年度に引き続き、分散条件や、分散後の焼成条件などのナノ結晶チタン酸リチウム/SG 材料作製条件検討によるナノ結晶チタン酸リチウム/SG 電極の高容量密度・高レート特性向上を目指す。また、ナノ結晶チタン酸リチウム/SG 材料を負極に用いた非対称キャパシタシステムを検討し、最適な負極・正極の組み合わせを選定する。加えて、平成 22 年度に導入するコンポジット電極作製装置を用いて多積層非対称キャパシタ用電極を作製し、最終目標の一つである $20\text{Wh}/\text{kg}$ のエネルギー密度を更に上回る高性能キャパシタ開発を目指す。

5. 2 平成 22 年度事業規模

	委託事業
需給勘定	194.5 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) 評価の方法

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」という。）は、技術的および客観的観点から、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事後評価を平成 23 年度に実施する。

(2) 運営・管理

研究開発全体の管理・執行に責任を有する NEDO 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。

(3) 複数年度契約

平成 18～22 年度の複数年度契約を行う。

(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 に連絡する。その際に、NEDO 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. 実施方針の改訂履歴

(1) 平成 22 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

