

# 高速充放電型蓄電デバイス“キャパシタ”の開発

## — キャパシタデバイスの高性能化を目指した電極材料の開発戦略 —

羽鳥 浩章\*、棚池 修、曾根田 靖、兎玉 昌也

省エネルギーかつ利便性の高いシステムを構築するため、蓄電デバイスには、電気をたくさん貯めるだけでなく、電気の出し入れを高速で行うことも求められるようになってきた。高速充放電型蓄電デバイスの研究開発は、ナノテク材料製造技術とエネルギーデバイス製造技術という対象スケールの大きさがかなり異なる分野の融合領域であり、また、実用デバイス製造では要素技術の選択と融合が鍵となることから、構成学的にも興味深い研究開発分野と言える。この論文では、高性能キャパシタデバイス開発を目的に産学官連携で実施されたプロジェクトの開発経緯を実例として示しながら、材料技術シーズの探索からデバイス製造までの研究開発のアプローチや手法等を紹介する。

**キーワード:** キャパシタ、蓄電デバイス、電極材料、高速充放電、カーボン材料

## Capacitor devices for rapid charge/discharge storage

### – R&D strategies of electrode materials for high performance capacitor devices –

Hiroaki HATORI\*, Osamu TANAIKE, Yasushi SONEDA and Masaya KODAMA

Energy storage devices now require rapid charge/discharge performance, not only high storage capacity for convenient and energy efficient devices. Research and development of rapid charge/discharge storage devices are carried out in an interdisciplinary field of nanotechnology and device manufacturing, where the scope of research is very different in size and scale. This R&D is an interesting subject from the viewpoint of synthesesiology, because the keys to device manufacturing are selection and combination of element technologies. In this paper, approaches and methods employed in the R&D of high performance capacitors are introduced from the discovery of innovative materials to device manufacturing, by citing examples carried out in research projects under industry-academia-government collaboration.

**Keywords:** Capacitors, energy storage device, electrode materials, quick charge/discharge, carbon materials

### 1 背景

充電・放電を繰り返して使う蓄電デバイスとして、鉛蓄電池やリチウムイオン電池に代表される二次電池や高速な充放電に特化した用途で利用される電気二重層キャパシタ (Electric Double Layer Capacitor ; EDLC) が挙げられる。電池と称されるものは我々の身の回りにあふれており、蓄電デバイスの応用範囲は極めて広い。ガソリン車並の走行距離が実現できる省エネルギー自動車の実現や、自然エネルギー導入のための電力平準化等の社会ニーズに応えるための蓄電デバイス開発が、近年活発に進められてきた。蓄電デバイスに対する性能要求としては、長時間使用という利便性向上のため、まずは高いエネルギー密度を実現することが求められた。その結果として生まれたリチウムイオン電池の出現から、携帯小型機器を中心とする市場拡大までの急速な発展は、目を見張るものがある。一方で、リチウムイオン電池の優れた性能をもってしても、ガソリン車

並の走行距離を実現できる電気自動車の市場化は困難とされていた折、ハイブリッド自動車の出現によって、高入出力が可能で、繰り返しの充放電に耐える蓄電デバイスの開発がトレンドとなった。その後、現状においては、自然エネルギーの普及促進等も視野に入れながら住宅用の蓄電にも展開しつつ、プラグインハイブリッド車や電気自動車への要請が高まり、低コストかつ高エネルギー密度の蓄電デバイス開発が指向されている。このような開発トレンドの変化がこの10年ほどの間に起こっていることが示すように、社会背景等によっても技術ニーズが絶えず変化し、蓄電デバイスへの性能要求は多様である。

電気二重層キャパシタは化学反応を伴わない蓄電デバイスで、原理上、高速充放電性能と耐久性に優れたデバイスである<sup>[1][2]</sup>。静電容量が1F以下の小型キャパシタは、1970年代後半より市場を確立してきたが、その後、自動車や建機等の電力回生システム用として1000F級の大型デ

産業技術総合研究所 エネルギー技術研究部門 〒305-8569 つくば市小野川16-1 つくば西  
Energy Technology Research Institute, AIST Tsukuba West, 16-1 Onogawa, Tsukuba 305-8569, Japan \* E-mail: h.hatori@aist.go.jp

Original manuscript received September 18, 2012, Revisions received July 9, 2013, Accepted July 11, 2013

バスの開発が進められた。高速充放電（パワー密度）に特化したデバイスは、「人が便利に暮らすため」というアウトカムを設定した時、さまざまな場面での活躍が想定される。大型キャパシタの実用例であるコピー機への応用は、人を待たせずに起動するために使用されていた予備加熱のための待機電力を低減するものであり、キャパシタの高出力特性を利用した急速加熱により実現した。人間生活の利便性を保ちつつ、省エネルギーを推進した産業技術の好例と言える。充電ポイントを通過する時にキャパシタに瞬時に充電することで、おもちゃの電車が環状の線路を延々と走り続けるというものがある。長距離走行に必要な分のエネルギーを、高エネルギー密度の蓄電デバイスに一度に充電するというのが現状の電気自動車の基本コンセプトであるが、高速充放電型デバイスと非接触式充電機との組み合わせで、自動車が道路を走りながら、気づかないうちに充電を繰り返した結果として長距離走行が可能になるといった、全く違うコンセプトの電気自動車が、未来においては出現するかもしれない。

現在実用化されている電気二重層キャパシタでは、電極材料として正極、負極ともに活性炭が使われ、それ以外の主な部材は、電解液とアルミ集電体という極めてシンプルな構造のデバイスである。蓄電デバイス全般に言えることであるが、エネルギー密度とパワー密度はトレードオフの関係にあり、特にデバイス化においては、一方を向上させようとすると他方が犠牲になるということが、現状では避けられない。我々は、高速充放電型の蓄電デバイスへの社会的ニーズが高まる中で、キャパシタ用の電極活物質となる炭素電極材料の研究開発を行ってきた。すでに述べたように、蓄電デバイスの応用範囲は広く、社会ニーズに直結したシステム側の性能要求も多種多様である。また、革新的なニーズが出現して性能限界（の見込み）が上げれば、新たなニ

ーズが出現し、それを旨とした開発が活発化するということが容易に起こる分野でもある。このような背景から、我々はキャパシタの高速充放電特性という優れた特徴を損なわずに、いかにエネルギー密度を向上させることができるかを課題として研究開発を進めてきた。その開発戦略は、その時点での社会ニーズから求められる性能要求を一定の達成目標としながらも、既存原理打破を可能とするブレークスルー（第1種基礎研究）の探索から、既存事象の正確な理解（第2種基礎研究の基盤的研究）、既存原理に基づく性能限界の実現（第2種基礎研究）まで、広範なベクトルをもって電極材料を開発するというものであった（図1）。

## 2 キャパシタの高性能化技術の分類と技術の選択

### 2.1 電気二重層キャパシタの原理と電気化学キャパシタ

電気二重層キャパシタは、電極表面とそれに接する電解液との界面に形成されるイオンの吸着層を利用して電気を蓄える蓄電デバイスである（図2）。電気二重層における蓄電は、静電的吸脱着に基づくものであり、二次電池のように化学反応を伴わないことから、高速な充放電が可能であり、充放電を繰り返しても劣化が小さいという特徴を有する。エネルギー密度に関わる電気二重層容量は電極面積に比例することから、商用化された電気二重層キャパシタでは、高表面積材料である活性炭が使われている。

一方で、電池に比べて蓄えられるエネルギー量が限られることが、キャパシタの欠点と言える。エネルギー密度の改善を行うため、電気化学反応（酸化還元反応）を導入したものは電気化学キャパシタと呼ばれ、高速充放電特性を有することを前提に、広い意味での“キャパシタ”に分類されている。類型による分類を表1に示すが、電気化学反応を正極あるいは負極の一方に導入した中間的な位置づけのものの中では、現時点では、図2に示すリチウムイオン

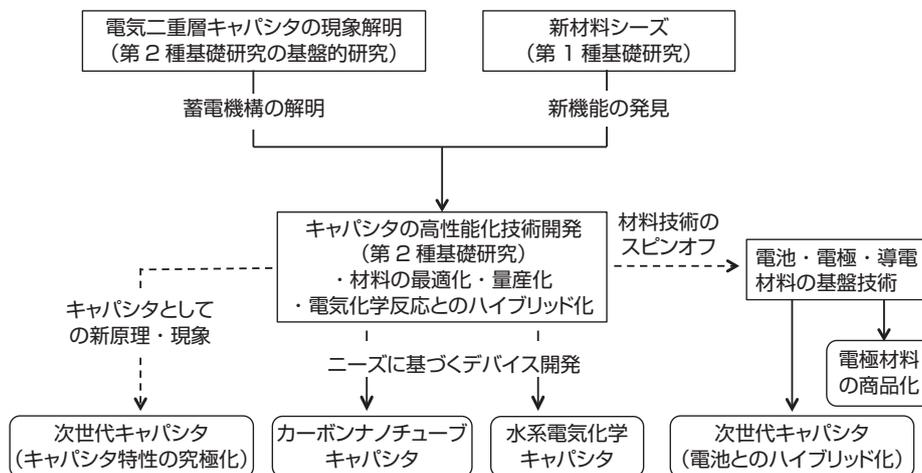


図1 高性能キャパシタ用電極材料の研究開発モデル

表1 キャパシタと二次電池の類型による分類

		正極	負極
電気二重層キャパシタ		電気二重層 (活性炭 / 多孔質カーボン)	電気二重層 (活性炭 / 多孔質カーボン)
電気化学 キャパシタ	リチウムイオン キャパシタ	電気二重層 (活性炭 / 多孔質カーボン)	酸化還元反応 (黒鉛 / ハードカーボン)
	レドックス キャパシタ	酸化還元反応 (RuO <sub>2</sub> 、MnO <sub>2</sub> 、 導電性ポリマー等)	酸化還元反応 (RuO <sub>2</sub> 、MnO <sub>2</sub> 、 導電性ポリマー等)
	第三世代 キャパシタ	酸化還元反応 (ナノ粒子化した リン酸鉄リチウム等)	酸化還元反応 (ナノ粒子化した チタン酸リチウム等)
リチウムイオン電池 (二次電池)		酸化還元反応 (酸化物)	酸化還元反応 (黒鉛 / ハードカーボン)

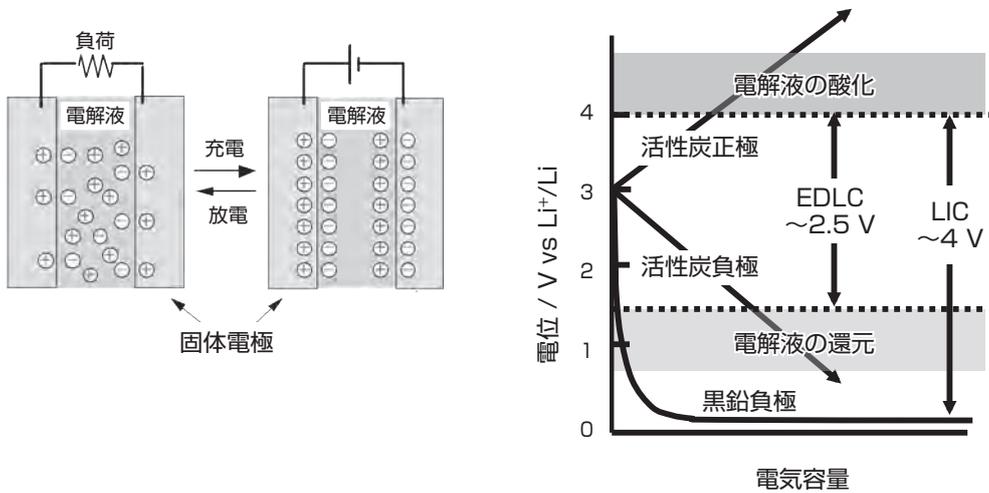


図2 電気二重層キャパシタ (EDLC) の蓄電原理 (左) とリチウムイオンキャパシタ (LIC) との比較。右図に示すように、EDLC の作動電圧は電解液の酸化還元電位によって制限されるが、LIC では黒鉛負極の還元電位が低いことにより、作動電圧を大きくとることができる。

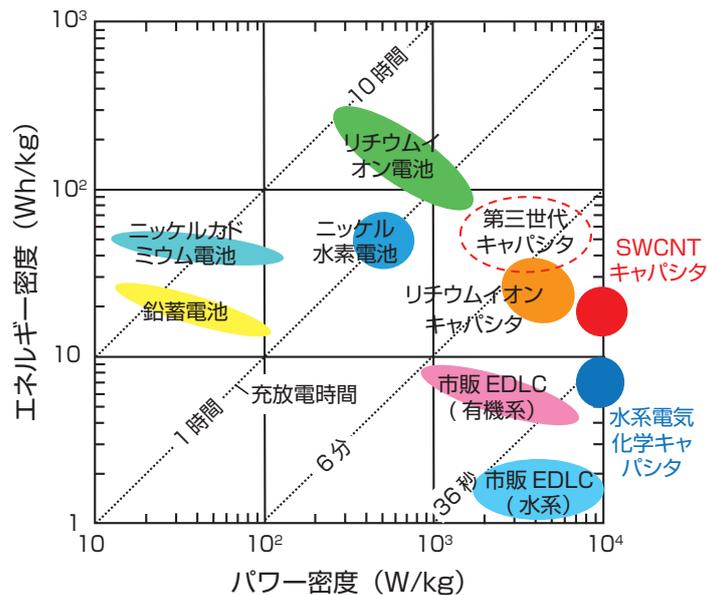


図3 各種蓄電デバイスのエネルギー密度とパワー密度

キャパシタ (Lithium Ion Capacitor ; LIC) の開発が実用化という視点で頭一つリードしている。最近では、さらなる高エネルギー密度化を目指し、正負両極に電気化学反応を導入した第三世代キャパシタと称されるものも提案されている。図3に、この論文で取り上げたキャパシタならびに代表的な二次電池について、エネルギー密度とパワー密度の関係を示す。

## 2.2 技術選択の理由

上述の技術分類でも示したように、電極表面での電気化学反応により発現する容量 (キャパシタにおいては‘疑似容量’と呼ばれる) を付加することで、キャパシタの欠点であるエネルギー密度を改善するというのがオーソドックス

な開発の方向性である。しかし、化学反応を導入することはキャパシタへ電池の要素を組み入れることを意味し、容量増加と引き替えに電池の短所も共に受け入れることになる。すなわち、多くの場合において、容量と寿命がトレードオフとなり、電池に対するキャパシタの優位性を損なわずに容量増加を達成することは、容易ではない。我々は、ナノカーボン材料製造のシーズの中から、キャパシタの特徴を生かしつつ、電気化学反応を導入できる電極材料の開発を目指し、窒素ドーブカーボンや膨張化炭素繊維等を見いだした。これらのカーボン材料の構造制御をナノレベルで行いつつ、電気化学反応を導入することで大容量化を目指したのが、水系電気化学キャパシタの開発である。一方、カーボンナノチューブキャパシタは、電気化学反応を一切伴わないというキャパシタ本来の動作原理のみで、実デバイスにおいてどこまでの性能が実現できるかという挑戦であった。以下にこの二つの開発事例を紹介する。

### 3 ハイブリッドナノカーボン電極による水系電気化学キャパシタの開発

#### 3.1 シーズ技術となる膨張化炭素繊維と窒素ドーブカーボンの研究開発

キャパシタ電極に用いられる活性炭等の炭素材料は、熱処理温度がそれほど高くない履歴を持つ低結晶性炭素材料である。高温処理を経た高結晶性炭素材料（黒鉛材料）は、導電性や耐電圧等の面で優れることが期待されるが、キャパシタ電極に必要な、広い表面積を持つものが得られにくい。曾根田らは、黒鉛化処理された炭素繊維を電解後、急速熱分解することによって得られる膨張化炭素繊維（Exfoliated Carbon Fibers; ExCF）が、高い結晶性と比較的大きな表面積を有し、キャパシタ用電極材料として特徴的な挙動を示すことを見いだした<sup>[3][4]</sup>。硫酸電解液中におけるExCFの容量は、活性炭に比べ希硫酸中では2倍以上であるが、硫酸濃度の上昇に伴い急激に向上し、濃硫酸中では十数倍に達する（図4）。このような巨大な容

量は、ExCFと硫酸分子間の電荷移動相互作用による疑似容量効果であると考えられる。

一方、児玉らは、キャパシタ用の多孔性電極を設計する方法として、鋳型（テンプレート）を用いて細孔構造を制御するテンプレート法の検討を行ってきたが、その過程において、炭素構造中に窒素を含有するテンプレートカーボンが、硫酸電解液中において高い電気容量を示すことを発見した<sup>[5][6]</sup>。特に、表面積あたりの容量は1.2～2.2 F/m<sup>2</sup>に達し、これは活性炭の10倍以上にあたる（図5）。このような大きな値は、通常の電気二重層による蓄電とは考えられず、炭素骨格中に存在する窒素原子の作用による疑似容量であると考えられた。その後、この報告により、種々の原料から調製した窒素含有炭素のキャパシタ特性についての研究が数多く行われ、最近では、炭素電極材料への窒素ドーブが有機電解液を用いたキャパシタの耐電圧特性を向上させる<sup>[7]</sup>という、新たな発見につながっている。

#### 3.2 水系電気化学キャパシタ開発における研究戦略とその成果

キャパシタは、用いられる電解液の種類によって、水系（作動電圧：～1.2 V）と有機系（同：～2.7 V）に分類することができ、大型の電力貯蔵用途には、作動電圧が高く、容量を大きくとることのできる有機系キャパシタが有利とされている。一方、水系キャパシタは、作動電圧は低いが、内部抵抗や周波数特性等を含めたほとんどの電気的特性、および動作温度範囲等の物理的特性にわたって、有機系キャパシタより優れていることが知られている<sup>[8]</sup>。さらに、有機系キャパシタでは、電解液が高度禁水であるため厳密な脱水とシール性を要求され、結果的に電解液が原材料コストの4割を占める。これに対して水系キャパシタでは、広く普及している鉛蓄電池と同じく、希硫酸が電解液として用いられるため、品質管理やコスト、また、多くの有機溶媒に見られる毒性や可燃性等を考慮すると環境負荷の面からも有利である。このように優れた特性をもつ水系キャパシタは、自動車の制御系や、モバイル機器のエネルギー

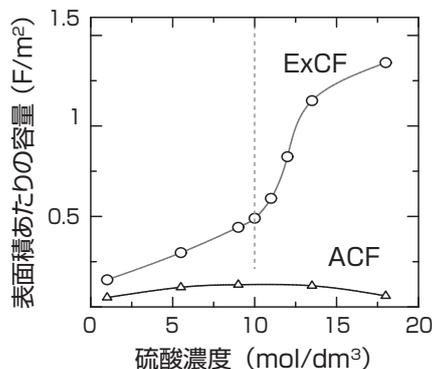
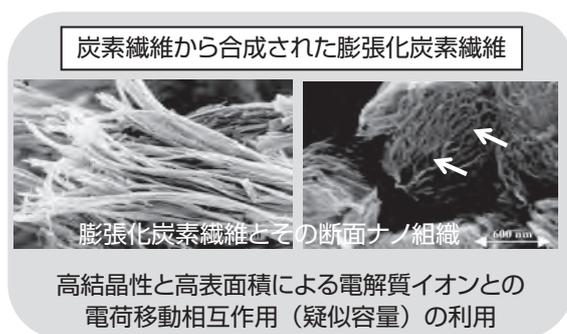


図4 膨張化炭素繊維による硫酸電解液中での高容量発現機構の解明

マネジメント等、小型・高出力の蓄電デバイスとしての利用に大きな期待が寄せられている。

このような状況の中、前出の窒素ドーパカーボンならびに ExCF について、基礎研究の段階ではあるが、疑似容量でありながらサイクル特性を損なわないことが見いだされ<sup>[3][9]</sup>、炭素製造メーカーならびにキャパシタメーカーと共同で、ナノテク・先端部材実用化研究開発「ハイブリッドナノカーボン電極による水系電気化学スーパーキャパシタの開発」が実施された<sup>[10]</sup>。その結果、原料炭素繊維の選択により、ExCF が 40 %硫酸電解液中にて、従来の活性炭では認められない 500 F/g の容量（市販のキャパシタ用活性炭は 100-200 F/g）を示すことが明らかとなった。また、窒素ドーパによる疑似容量については、図 4 に示されるような酸化還元反応を有効に発現させるために、同様の反応を起こす高分子を開発し、前出の ExCF 上に適切な厚みでコーティングすることで、水系キャパシタとしては極めて高いエネルギー密度が達成できることを示した。これは、高分子を疑似容量活物質として用いる際に、その容量と拡散抵抗、充放電の時定数を考慮してナノメートルオーダーの薄膜とする必要があり、その支持構造材として ExCF が適した構造を持つことと、ExCF 自体が今までに得られなかった高容量を持つことに原理的には起因している。さらに、ExCF の高い導電性と高分子の結着性により、従来の粉末活性炭等による電極の構成材料であり、容量に寄与しない成分であった結着材（バインダー）と導電補助剤を必要としないことも電極容量の向上に寄与した。このような特徴を持つハイブリッドナノカーボン材料について、実用キャパシタとしてのデバイス化ならびに性能実証について、今後の進展が期待される。

### 3.3 新規多孔質炭素の商用化

同プロジェクトの中では、酸化マグネシウム (MgO) をテンプレートとする、窒素含有炭素の高表面積化も追求さ

れた。MgO テンプレート法は、安価な有機酸マグネシウム塩と炭素前駆体である高分子を原料とすることによって、多孔質炭素材料を合成する新規な手法である<sup>[11]</sup>。先述した窒素含有炭素では、極めて高い表面積あたりの容量をもつことを見いだしていたが、表面積を増大させることが課題となっていた。この検討の中で、クエン酸マグネシウムを原料として 2 nm 以上のメソ孔に富む多孔質炭素の合成条件の詳細な知見とノウハウの蓄積が行われ、プロジェクト参画企業である東洋炭素株式会社によって、活性炭と同等の大きな表面積とともに、メソ孔（直径 2 ~ 50 nm）に分類される細孔を多量に含有する特徴を持つクノーベル®の実用化に繋がった<sup>[12][13]</sup>。通常の活性炭は細孔径が 2 nm 以下のマイクロ孔に分布しており、物質移動抵抗がキャパシタ高速充放電の妨げとなっていたが、クノーベル®は物質移動抵抗が小さく、高速充放電用途のキャパシタ電極として極めて優れた特性を持つことが明らかとなった。これまで、メソ孔を持つ炭素材料は、ラポレベルでグラムオーダーの合成が行われていたにすぎなかったが、本手法の開発によって、キログラム以上の供給が実現され、キャパシタ電極以外にも、二次電池や燃料電池電極等、広範な用途への展開が図られている。キャパシタ電極材料開発という第二種基礎研究から生まれた基盤技術のスピノフにより、多方面での用途展開が期待される材料が極めて短時間に商品化された好事例である。

## 4 単層カーボンナノチューブキャパシタ開発

### 4.1 カーボンナノチューブキャパシタの開発戦略と当初の目論み

カーボンナノチューブは、グラフェンと呼ばれる炭素の六角網面のシートを円筒に継ぎ目なく閉じてできる中空状の繊維状物質である。すでに述べたように、電極界面に蓄えられる電気量は、原理的に電極材料の表面積に比例

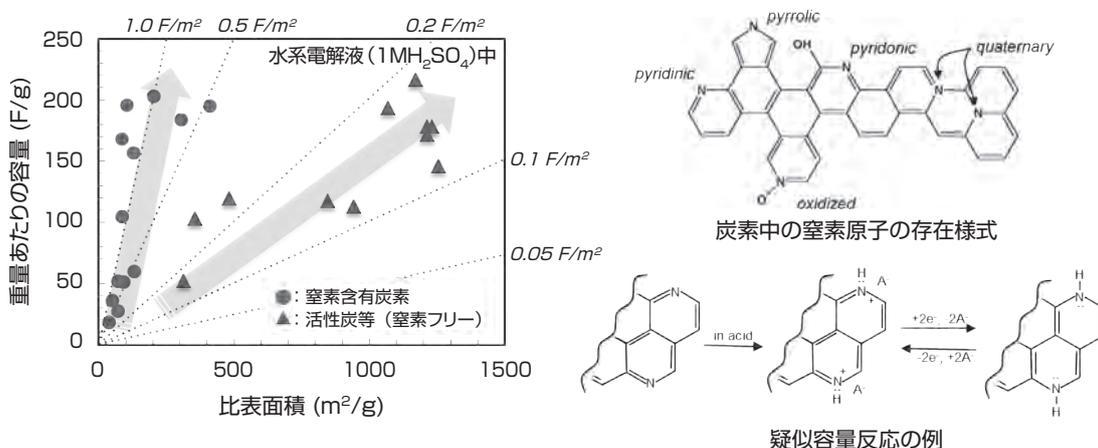


図 5 窒素含有炭素のキャパシタ電極特性と疑似容量発現メカニズム

する。1枚のグラフェンの理論表面積は、 $2,630 \text{ m}^2/\text{g}$ であるので、それを円筒状に巻いた単層カーボンナノチューブ（SWCNT）の理論表面積はチューブの外壁と内壁を合わせるとグラフェンのそれと同じになる。しかし、円筒状のグラフェンが同心円状に積層した多層カーボンナノチューブでは、グラフェン同士が接した面が発生し、その部分は電解液と接することができないことから、表面積は理論値よりも小さくなる。したがって、高いエネルギー密度を実現するには、カーボンナノチューブの表面を電荷の蓄積に最大限使えるようなナノ構造を追求することが重要である。

一方、パワー密度は、セルを構成する部材中の、電子とイオンの移動抵抗によって決まる。活性炭は微小なグラフェンの集合体であり、構造中にナノスケールの細孔を持つため、大きな表面積を有するが、粒子内の電子とイオンの移動経路は複雑であり抵抗も大きい。しかし、SWCNTの一本一本を空間配列させるナノ構造設計によって、電子とイオンの移動経路を精密に制御することができれば、両者の移動抵抗が理想的に小さい電極、すなわち極めて内部抵抗が小さいキャパシタを実現できることが期待される（図6）。

SWCNTは、高い導電性や大きな表面積を持つため、キャパシタ電極材料として期待されていたが、合成段階で触媒金属や非晶質炭素等の不純物が数10%以上も混入し

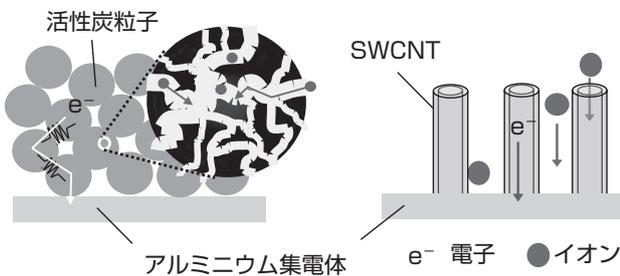


図6 活性炭電極と垂直配向したSWCNT電極のモデル構造と電子、イオンの経路

てしまうという問題があって、高純度のSWCNTを大量に作るのは容易ではなかった。折しも、不純物濃度が重量比で数百ppm以下と極めて高純度なSWCNTの製造を可能とする、スーパーグロース法<sup>[14]</sup>と呼ばれる技術が、産総研ナノカーボン応用研究センターにおいて開発された。革新的な材料により高性能キャパシタを創出するとともに、SWCNTの量産化・低コスト化を先導するという相乗効果を狙い、産総研と企業2社が協力し、同センターの飯島澄男研究センター長をプロジェクトリーダーとして、カーボンナノチューブキャパシタ開発プロジェクトがスタートした。このプロジェクトでは、商用化レベルのSWCNT量産化技術、ならびに、量産されたSWCNTを電極とする実用キャパシタデバイス製造技術の確立が中心課題となった。

#### 4.2 実用キャパシタデバイス開発において達成された成果

本プロジェクトにおいては、SWCNTに特徴的な電気化学特性（図7）が明らかになった<sup>[15][17]</sup>。本来、電気二重層に起因する電気容量は電圧によらず一定であるが、SWCNT電極では、充電される電気容量が電圧におよそ比例して向上する。SWCNTは、グラフェンの巻き方（キラリティ）によって、電子構造が金属的になったり半導体的になったりすることが知られているが、SWCNT電極で観測される電圧依存性は、この独特な電子構造に起因したものであり、導電性高分子の電気化学ドーピングと類似の現象として説明される。SWCNTへの電子やホール注入によって、電解液中で電位分極が生ずるために電極シートの電気伝導性が10倍以上に向上することが実験的に確認されている<sup>[16]</sup>。さらに、通常の活性炭電極においては、単セル電圧の上限が2.5～2.7Vであるのに対し、高純度SWCNTのみで構成される電極は、3Vを超える高い電圧で動作しても十分な耐久性を維持することが明らかになった。これは、電解液の分解を促進する、グラフェン表面の官能基や金属元素等の混入物質が、極めて少ないことによ

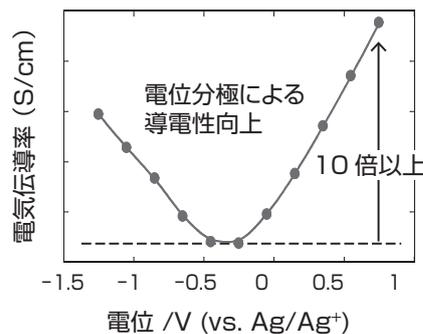
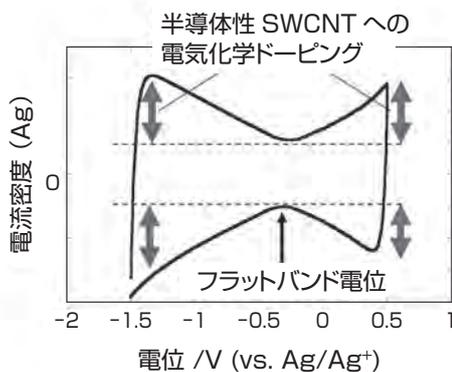


図7 SWCNTの特徴的な電気化学特性

ると推察される。キャパシタのエネルギー密度は、充電電圧の2乗に比例することから、この特性はエネルギー密度向上のために極めて重要なものであった。

SWCNTは、電解液の分解を引き起こしやすいグラフェンの末端が極めて少ないという構造から、キャパシタ電極として用いた場合、高電圧作動の可能性を持っている。また、現在市販されている活性炭電極は、粉碎した活性炭粒子をバインダーと呼ばれる高分子、ならびに粒子間の接触抵抗を低減するための導電助剤となるカーボンブラックとともに混練することでシート状にしたものであるが、これらの添加物は高電圧条件で電解液等の分解を誘発し、エネルギー密度向上の妨げとなる。これに対して、SWCNTは繊維状であることから、バインダーを全く必要とせず、紙すきの要領でシート化ができる。また、スーパーグロス法によるSWCNTは単純にプレスするだけでも柔軟な電極シートを与える。すなわち、SWCNT自身が高純度であることに加えて、成形体としても電極活物質であるSWCNTが100%の電極を得ることができる。しかも、この研究プロジェクトではSWCNT電極シートとアルミニウム集電体との接着剤フリー接合にも成功した(図8)。

SWCNTが本来有している高い耐電圧特性に加えて、高電圧条件で電解液等の分解を誘発する不純物の混入や混合を避けることによって、SWCNTキャパシタはエネルギー密度、パワー密度において現状の活性炭電極の2-3倍の性能を示し、しかも耐久性においても15年以上というプロジェクト目標を達成した<sup>[18]</sup>。

図6に示すような垂直配向したSWCNT電極は、イオンの拡散抵抗を低減し、パワー密度を最大化するためには理想的な構造であり、そのような電極構造を実現できるような成形技術シーズも見いだされていた<sup>[19]</sup>。しかし、本プロジェクトによって紙すき法や単純なプレスといった手法を選択しても十分なパワー密度が実現できることがわかり、

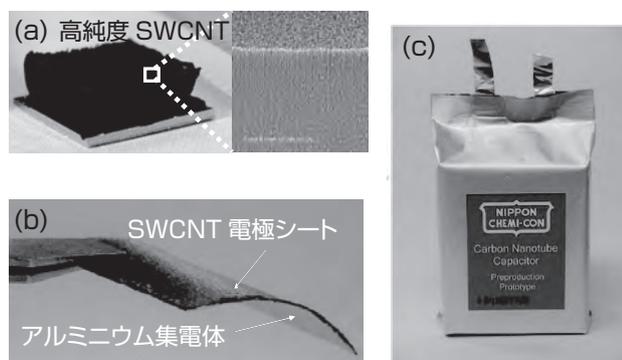


図8 カーボンナノチューブキャパシタ  
a) 基板上に垂直に成長したSWCNT、b) SWCNT電極シート、c) 1000F級SWCNTキャパシタ

理想構造よりは実用性の観点で生産性の高い電極製造方法を選択したことが、デバイス製造の成功につながったと言える。

SWCNTでは、チューブ同士が凝集して束状の構造(バンドル構造)を形成するのが一般的であるが、キャパシタ電極として使用した場合に、バンドル構造内部にあるSWCNTの外表面には電解質イオンが接近できないため、チューブ同士が接する表面は電荷の貯蔵に関与できない。我々は、この点にも注目し、電気化学的にバンドルを解放する方法について検討し、バンドル構造を形成する市販のSWCNTにおいて実証している<sup>[20]</sup>。スーパーグロス法で製造されたSWCNTは、表面積の大部分が物質の吸着に関与できる特異なものであったが、上述の紙すき法による電極成形技術と同様、多様なSWCNT商品に備えて、汎用性の高い製造技術オプションを用意することが重要であり、このバンドル解放技術もその一つと考えている。

カーボンナノチューブキャパシタ技術開発プロジェクトは平成23年度で終了し、実用レベルである1000F級のSWCNTキャパシタの製造に成功している(図8)。さらに、SWCNTという素材の優れた導電性、電極成形性が見いだされ、SWCNTを電極活物質として使うのではなく、導電材料かつ成形材料として活用する方向性も示された。その結果として、ナノ結晶チタン酸リチウムとのコンポジット化によりエネルギー密度を30 Wh/kg以上に向上させた電気化学キャパシタの開発にも成功している<sup>[18]</sup>。現時点では高価であるSWCNTの使用量を15%程度までに低減できるという利点もあり、より実用化時期の早いデバイスとして期待されている。

#### 4.3 SWCNTの電気化学特性の理解とさらなる高容量化の可能性

我々は、SWCNTの金属半導体分離を行ってキャパシタ特性を評価した結果に基づいて、SWCNTの半導体性を活かし、さらに、直径制御ならびにキラリティ制御を行うことにより、カーボンナノチューブキャパシタのエネルギー密度を向上させることが可能であることを提案している<sup>[21]</sup>。電極への電荷の蓄積が充電電位に比例する電気二重層キャパシタ的な蓄電挙動と、電荷の貯蔵が一定の電位で起こる二次電池的な蓄電挙動を比べた場合、最終的に同じ電荷量を収容できる電極であれば、後者は前者の2倍のエネルギー密度をもつことになる。すなわち、半導体性SWCNTの電子物性制御を行い、充放電電位を最適に制御することができれば、デバイスとしてのエネルギー密度が2倍に向上することになる。しかし、SWCNTの直径制御とキラリティ制御は現行の量産技術のコスト面でのハードル

をさらに困難にする技術であることから、まずは金属/半導体混合物として量産化される SWCNT が商品化され、その後のステップとして、SWCNT 製造技術がさらに進化することを期待したい。

## 5 まとめと将来展望

常に進化する材料技術によって、製品性能向上の新たなシーズが見いだされる一方で、実用化という社会ニーズの中では現状で足の速い技術を取捨選択しながら、デバイスやシステムの構築を行っており、第1種基礎研究から商用化研究までが絶えず相互にリンクしながら進行しているのが近年の蓄電関連技術開発と言えよう。蓄電デバイスについては、多様な用途展開があることから、現状の性能レベルから見てはるかに高いところにある目標を目指しながらも、もう少し低い性能でも対応可能なシステム、あるいはコスト面で折り合える用途等をステップに開発を進めることも一つの方策である。カーボンナノチューブ等の革新的な材料の出現とエネルギーデバイスという実用出口がリンクすることによって、第1種基礎研究を行う広範な領域の研究者が新たな開発意欲をもって電極材料関連研究に取り組むということも起こった。また、キャパシタという出口を指向した第2種基礎研究の中から、より広範な応用が期待され、汎用性のある材料が見いだされてきている。MgO テンプレート法による多孔質炭素の商品化に見られるように、材料技術のスピノフによって、キャパシタ以外の応用商品が生み出されることも期待できる。

カーボンナノチューブキャパシタについては、SWCNT の優れた実力が実用デバイスレベルで実証されるとともに、その製造に必要なさまざまな技術オプションが蓄積された状況と言える。しかし、数千円/kg でも高いと言われるのが実用電極材料の世界であるので、SWCNT がまだ高価な材料である点は否めず、他用途も含めたマーケットの広がりと共に要する時間とがまだ必要である。同じ繊維状カーボンであり、日本人が工業的製法を発明した炭素繊維は、世界シェアのおよそ7割を日本企業が占める産業へと発展した<sup>[22]</sup>。現在では、航空機の構造材料や建築物の補強材料等にも使われ、汎用品であれば数千円/kg のレベルまで価格は下がっているが、その商品化は10万円/kgからのスタートだったと聞く。真に優れた材料は経済的な死の谷をも乗り越えることを証明した炭素繊維の歴史をよりどころに、優れた特徴をもつナノカーボン材料が、キャパシタ電極材料をはじめとする広範な分野で商品化されることを期待したい。

## 謝辞

水系電気化学キャパシタの開発は、NEDO（独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構）ナノテク・先端部材実用化研究開発「ハイブリッドナノカーボン電極による水系電気化学スーパーキャパシタの開発」（2008年度～2011年度）において実施されたもので、共同研究を行った大分大学、東洋炭素（株）、NECトーキン（株）の皆さまに深く感謝いたします。カーボンナノチューブキャパシタの開発は、NEDO エネルギーイノベーションプログラム「カーボンナノチューブキャパシタ開発」（2006年度～2010年度）において実施されたものであり、共同研究を行った連携企業、大学ならびに産総研の皆さま、特に日本ケミコン（株）の関係者各位に深く感謝いたします。

## 参考文献

- [1] 松田好晴, 逢坂哲彌, 佐藤裕一(編): キャパシタ便覧, 丸善(2009).
- [2] 玉光賢次, 末松俊造, 石本修一: 大容量キャパシタの開発, 炭素素原料科学と材料設計X, CPC研究会, 64-73 (2008).
- [3] Y. Soneda, M. Toyoda, K. Hashiya, J. Yamashita, M. Kodama, H. Hatori and M. Inagaki: Huge electrochemical capacitance of exfoliated carbon fibers, *Carbon*, 41, 2680-2682 (2003).
- [4] Y. Soneda, J. Yamashita, M. Kodama, H. Hatori, M. Toyoda and M. Inagaki: Pseudo-capacitance on exfoliated carbon fiber in sulfuric acid electrolyte, *Appl. Phys. A*, 82 (4), 575-578 (2006).
- [5] M. Kodama, J. Yamashita, Y. Soneda, H. Hatori, S. Nishimura and K. Kamegawa: Structural characterization and electric double layer capacitance of template carbons, *Mat. Sci. Engineer. B*, 108, 156-161 (2004).
- [6] D. Hulicova, J. Yamashita, Y. Soneda, H. Hatori and M. Kodama: Supercapacitors prepared from melamine-based carbon, *Chem. Mater.*, 17 (5), 1241-1247 (2005).
- [7] S. Shiraishi: Heat-treatment and nitrogen-doping of activated carbons for high voltage operation of electric double layer capacitor, *Key Eng. Mat.*, 497, 80-86 (2012).
- [8] 西野敦, 直井勝彦(監修): 大容量キャパシタ技術と材料, 第9章 電解質材料, シーエムシー (1998).
- [9] D. Hulicova-Jurcakova, M. Kodama, S. Shiraishi, H. Hatori, Z.H. Zhu and G.Q. Lu: Nitrogen-Enriched Nonporous Carbon Electrodes with Extraordinary Supercapacitance, *Adv. Funct. Mat.*, 19 (11), 1800-1809 (2009).
- [10] 平成20年度～平成23年度成果報告書 ナノテク・先端部材実用化研究開発/ハイブリッドナノカーボン電極による水系電気化学スーパーキャパシタの開発, NEDO成果報告書データベース番号: 20120000000874
- [11] T. Morishita, Y. Soneda, T. Tsumura and M. Inagaki: Preparation of porous carbons from thermoplastic precursors and their performance for electric double layer capacitors, *Carbon*, 44 (12), 2360-2367 (2006).
- [12] 森下隆広:カーボンコーティングプロセスを用いたポーラスカーボンの作成と性能, 炭素材料の研究開発動向2012, CPC研究会, 90-99 (2012).
- [13] [http://www.toyotanso.co.jp/Products/Newly\\_developed\\_Porous\\_carbon.html](http://www.toyotanso.co.jp/Products/Newly_developed_Porous_carbon.html)
- [14] K. Hata, D. Futaba, K. Mizuno, T. Namai, M. Yumura and S. Iijima: Water-assisted highly efficient synthesis of impurity-

- free single-walled carbon nanotubes, *Science*, 306, 1362-1364 (2004).
- [15] 末松俊造, 町田健治, 玉光賢次, 羽鳥浩章: スーパーグロースカーボンナノチューブ(SG-SWCNT)キャパシタの開発, *Electrochemistry*, 75 (4), 374-379 (2007).
- [16] O. Kimizuka, O. Tanaike, J. Yamashita, T. Hiraoka, D. N. Futaba, K. Hata, K. Machida, S. Suematsu, K. Tamamitsu, S. Saeki, Y. Yamada and H. Hatori: Electrochemical doping of pure single-walled carbon nanotubes used as supercapacitor electrodes, *Carbon*, 46 (14), 1999-2001 (2008).
- [17] Y. Yamada, O. Kimizuka, K. Machida, S. Suematsu, K. Tamamitsu, S. Saeki, Y. Yamada, N. Yoshizawa, O. Tanaike, J. Yamashita, D. N. Futaba, K. Hata and H. Hatori: Hole opening of carbon nanotubes and their capacitor performance, *Energy Fuels*, 24, 3373-3377 (2010).
- [18] 独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構: 「カーボンナノチューブキャパシタ開発プロジェクト」事後評価資料 (2012)  
[http://www.nedo.go.jp/introducing/iinkai/kenkyuu\\_bunkakai\\_23h\\_jigo\\_10\\_1\\_index.html](http://www.nedo.go.jp/introducing/iinkai/kenkyuu_bunkakai_23h_jigo_10_1_index.html)
- [19] D. N. Futaba, K. Hata, T. Yamada, T. Hiraoka, Y. Hayamizu, Y. Kakudate, O. Tanaike, H. Hatori, M. Yumura and S. Iijima: Shape-Engineerable and Highly Densely Packed Single-Walled Carbon Nanotubes and their Application as Super-Capacitor Electrodes, *Nat. Mater.*, 5 (12), 987-994 (2006).
- [20] O. Tanaike, O. Kimizuka, N. Yoshizawa, K. Yamada, X. Wang, H. Hatori and M. Toyoda: Debundling of SWCNTs through a simple intercalation technique, *Electrochem. Commun.*, 11 (7), 1441-1444 (2009).
- [21] Y. Yamada, T. Tanaka, K. Machida, S. Suematsu, K. Tamamitsu, H. Kataura and H. Hatori: Electrochemical behavior of metallic and semiconducting single-wall carbon nanotubes for electric double-layer capacitor, *Carbon*, 50 (3), 1422-1424 (2012).
- [22] 中村治, 大花継頼, 田沢真人, 横田慎二, 篠田渉, 中村修, 伊藤順司: PAN系炭素繊維のイノベーションモデル, *Synthesiology*, 2, 159-169 (2009).

#### 執筆者略歴

羽鳥浩章 (はとり ひろあき)

1989年筑波大学大学院理工学研究科修了、同年通商産業省工業技術院公害資源研究所入所。産業技術総合研究所エネルギー技術研究部門エネルギー貯蔵材料グループ長を経て、2012年より同部門総括研究主幹。この論文では、単層カーボンナノチューブキャパシタのデバイス化技術開発について構成学的な視点で考察するとともに、全体とりまとめを行った。



棚池 修 (たないけ おさむ)

1998年北海道大学大学院工学研究科博士後期課程修了、博士(工学)。博士研究員、NEDO産業技術養成技術者を経て、2005年産業技術総合研究所入所。現在、エネルギー技術研究部門エネルギー貯蔵材料研究グループ主任研究員。この研究開発では、主に、カーボンナノチューブの電気化学特性解明と電極材料としての高度化研究を担当した。



曾根田 靖 (そねだ やすし)

1993年北海道大学大学院工学研究科博士後期課程修了。博士(工学)。同年通商産業省工業技術院資源環境技術総合研究所入所。現在、産業技術総合研究所エネルギー技術研究部門エネルギー貯蔵材料グループ主任研究員。この研究開発では、主に、膨張化炭素繊維、MgO テンプレートカーボンを用いた水系電気化学キャパシタの開発を担当した。



児玉 昌也 (こだま まさや)

1990年東京理科大学大学院理学研究科博士課程修了、同年通商産業省工業技術院九州工業技術試験所入所。産業技術総合研究所エネルギー技術研究部門エネルギー貯蔵材料グループ長を経て、2013年よりイノベーション推進企画部総括企画主幹。この研究開発では、主に、窒素ドープカーボンを用いた水系電気化学キャパシタの開発を担当した。



#### 査読者との議論

##### 議論1 カーボンナノチューブキャパシタ

質問・コメント1 (阿部 修治: 産業技術総合研究所評価部)

カーボンナノチューブのような精緻なナノ構造を作ること、活性炭等に比べればはるかに高コストであることは最初から明らかであり、量産化技術開発が進展してきた現在でもその状況は変わっていないと思われまます。カーボンナノチューブ開発のプロジェクトの意義は、カーボンナノチューブの特性から引き出されるポテンシャルを実際に示して、量産化を先導、誘導することかと思いますが、このような研究戦略はどのように総括できるでしょうか。

回答1 (羽鳥 浩章)

材料コストに関しては、ご指摘のような懸念が開発当初からありましたので、カーボンナノチューブの量産化による価格低下とキャパシタ性能向上による材料コスト低減で、どこまで現状の材料に対しての競争力を発揮できるかを想定し、また実用的な仕様に落とし込むため常に複数の選択肢を持ちながら研究開発を進めました。4.2の最後の段落で説明していますが、表1のレドックスキャパシタに相当する設計により、カーボンナノチューブの使用量が少なく済むデバイスの開発も同じ研究開発プロジェクトにおいて実施し、エネルギー密度における高い性能が実証されています。

カーボンナノチューブの低コスト化という視点では、生産技術の改良のみならず、その需要が大幅に確保されなければ低価格化は実現しないことから、高性能キャパシタの性能実証により、単層カーボンナノチューブの量産化・商用化を誘導することがこの研究開発の一つの目的であることを4.1の最後で述べています。材料コストとその商用化までの道筋については、「5.まとめと将来展望」の最後で炭素繊維を例として挙げております。炭素繊維は鉄に替わる構造材料として現在注目されていますが、発明特許からスポーツ用品等のニッチ商品向けの販売まで20年、構造材料のように大量の需要が見込まれる分野で使用されるまでに更に20年かかっています。汎用品レベルの価格を要求される蓄電部材としてのSWCNTを考えた時、炭素繊維の商品化の歴史は大いに参考になるとともに、シンセシオロジー誌でもその研究開発戦略が分析されておりますので、引用文献として追加しました。

## 議論2 研究開発モデル（図1）

質問・コメント2（阿部 修治）

図1の「研究開発モデル」について、右上にある「新材料シーズ（第1種基礎研究）」は単層カーボンナノチューブの研究を指しているようですが、そこから下に向かう矢印の「新機能の発見」とは具体的に何を指しているのでしょうか。

回答2（羽鳥 浩章）

キャパシタ電極材料の視点から見た場合、スーパーグロース法によるカーボンナノチューブの大量合成法は第1種基礎研究と位置づけられます。また、「新機能の発見」は、1) 製造時の特殊な集合体構造により高表面積であったこと、2) 電位依存性（結果として限られた電位窓の中でより多くの電気を蓄えられる）や3) 高電圧での充放電が可能であることなど、初期の実験で見いだされた電気化学特性が該当します。この研究開発を開始した時点で、1) はキャパシタ電極としてSWCNTに期待されることとして知財等書かれてはいたが実験的実証はなされていなかったものであり、2、3) については論文、知財等において科学的知見が全く示されていなかったものです。

## 議論3 水系キャパシタ

質問・コメント3（長谷川 裕夫：産業技術総合研究所）

従来型の有機系キャパシタと比較して、開発された水系キャパシタはどのような特徴を持ち、応用分野としてどのようなものが考えられるのでしょうか。

回答3（曾根田 靖）

電気化学キャパシタは、従来の二次電池と比べて高出力、低容量の蓄電デバイスですが、そのキャパシタにおいても、高出力型、高容量型、両者の中間型等、実際の用途に合わせてデバイスの設計が行われています。高出力型の性能を極限まで求める際には、電解液の導電性が高い水系キャパシタの方が有機系より本質的に適しています。また、自動車等で重視される温度特性についても、水系の方が一般的な有機系電解液よりも高温、低温とも優れています。環境負荷の点では、水系電解液として用いられる希硫酸は、鉛蓄電池の普及に見られるように広く受け入れられていますが、有機系電解液のいくつかはそれ自体の毒性や、燃焼時の危険性が指摘され、国内外でもその利用に温度差が見られます。

モバイル機器等で用いられる小型の基板実装型キャパシタでは、個々のデバイスの回収が見込めないために環境負荷が小さいことや廉価であることなどが強く求められ、これらの点においても、水系キャパシタに利点があると言えます。