

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2009-78956
(P2009-78956A)

(43) 公開日 平成21年4月16日(2009.4.16)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO1B 31/02 (2006.01)	CO1B 31/02 1O1F	4G146
BO1J 23/745 (2006.01)	BO1J 23/74 3O1M	4G169
BO1J 23/72 (2006.01)	BO1J 23/72 M	
BO1J 37/02 (2006.01)	BO1J 37/02 3O1P	
BO1J 37/18 (2006.01)	BO1J 37/18	

審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願2007-250882 (P2007-250882)
(22) 出願日 平成19年9月27日 (2007.9.27)

(71) 出願人 000005821
パナソニック株式会社
大阪府門真市大字門真1006番地
(74) 代理人 100097445
弁理士 岩橋 文雄
(74) 代理人 100109667
弁理士 内藤 浩樹
(74) 代理人 100109151
弁理士 永野 大介
(72) 発明者 浅利 琢磨
大阪府門真市大字門真1006番地 松下
電器産業株式会社内
(72) 発明者 熊谷 裕典
大阪府門真市大字門真1006番地 松下
電器産業株式会社内

最終頁に続く

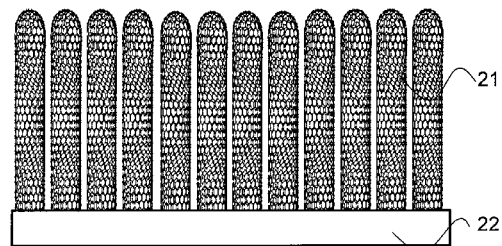
(54) 【発明の名称】 カーボンナノチューブ複合体、これを用いたエネルギーデバイス及びカーボンナノチューブ複合体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 アルミニウム基板上に高い比率で単層と二層が混在したカーボンナノチューブ複合体を作製すること。及びこれを電極材料に用いることで低抵抗かつ容量の大きいエネルギーデバイスを提供すること。

【解決手段】 カーボンナノチューブの触媒層を蒸着膜厚 0.5 ~ 1.0 nm でアルミニウム基板上に形成し、触媒粒子群を形成するために還元性ガス中で触媒基板を熱処理し、還元性ガスと炭化水素ガスの混合ガス中で合成温度 570 ~ 660 で単層と二層が混在したカーボンナノチューブ 22 をアルミニウムを含む基板 21 上に気相成長させて、単層と二層が混在したカーボンナノチューブ複合体を作製する。

【選択図】 図 1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アルミニウムを含む基板に、複数のカーボンナノチューブが接続されているカーボンナノチューブ複合体であって、前記複数のカーボンナノチューブのうち、単層と二層とを合計した割合が 85 ~ 100 % であるカーボンナノチューブ複合体。

【請求項 2】

前記二層のカーボンナノチューブの割合が 45 ~ 80 % である請求項 1 に記載のカーボンナノチューブ複合体。

【請求項 3】

前記単層のカーボンナノチューブの割合が 50 % 以上である請求項 1 に記載のカーボンナノチューブ複合体。

10

【請求項 4】

前記カーボンナノチューブの外径が 3 ~ 7 nm である請求項 1 に記載のカーボンナノチューブ複合体。

【請求項 5】

前記カーボンナノチューブが、前記基板に対して垂直配向している請求項 1 に記載のカーボンナノチューブ複合体。

【請求項 6】

陽極と陰極からなる少なくとも一対の電極体を含むエネルギーデバイスであって、前記電極体の少なくとも一方に、請求項 1 に記載のカーボンナノチューブ複合体を用いたエネルギーデバイス。

20

【請求項 7】

請求項 6 に記載のエネルギーデバイスを搭載している情報処理端末。

【請求項 8】

請求項 6 に記載のエネルギーデバイスを搭載している輸送デバイス。

【請求項 9】

アルミニウムを含む基板の上に複数のカーボンナノチューブが接続されているカーボンナノチューブ複合体の製造方法であって、

アルミニウムを含む基板の上に、カーボンナノチューブを成長させる際に触媒として働く触媒層を膜厚 0.5 以上 1.0 nm 以下で蒸着する工程と、

30

前記基板を還元性ガス中で熱処理することにより前記触媒を微粒子化する工程と、

還元性ガスと炭化水素ガスの混合ガス中にて合成温度 600 以上 660 未満でカーボンナノチューブを気相成長させる工程と、

を含むカーボンナノチューブ複合体の製造方法。

【請求項 10】

アルミニウムを含む基板の上に複数のカーボンナノチューブが接続されているカーボンナノチューブ複合体の製造方法であって、

アルミニウムを含む基板の上に、カーボンナノチューブを成長させる際に触媒として働く触媒層を膜厚 1.0 nm で蒸着する工程と、

40

前記基板を還元性ガス中で熱処理することにより触媒を微粒子化する工程と、

還元性ガスと炭化水素ガスの混合ガス中で合成温度 570 以上 600 未満でカーボンナノチューブを気相成長させる工程と、

を含むカーボンナノチューブ複合体の製造方法。

【請求項 11】

前記還元性ガスが、水素を含む請求項 9 または 10 に記載のカーボンナノチューブ複合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、カーボンナノチューブ複合体とその製造方法、これを用いたエネルギーデバ

50

イス、及びこれらを搭載した装置に関するものである。

【背景技術】

【0002】

カーボンナノチューブは、優れた物性を有しており、その物性を利用して電界放出型電子放出素子、走査型プローブ顕微鏡（SPM）のプローブ、触媒、構造強化材料、放熱素子、電池の電極、トランジスタ材料、センサ材料など各種の応用が期待されている。

【0003】

カーボンナノチューブの製造方法としては、アーク放電法、レーザ蒸発法、熱CVD法、プラズマCVD法などが知られている。これらの方法によって、一層のグラフェンシート（単原子層の二次元六員環ネット）のみからなる単層カーボンナノチューブ（SWNT）と、複数のグラフェンシートからなる多層カーボンナノチューブ（MWNT）とが製造される。

10

【0004】

このグラフェンシートは、 SP^2 結合によって六角形状につながった炭素原子によって構成される。単層カーボンナノチューブは、1枚のグラフェンシートが筒状に巻かれた構造を有する。単層カーボンナノチューブの直径は最小で0.4nmであり、長さは現状で最大3mmに達する。単層カーボンナノチューブは、直径、カイラル角（螺旋の角度）および螺旋方向（右巻きか左巻きか）の3つのパラメータによって規定される。該3つのパラメータの中でも、直径およびカイラル角によって、物性が金属と半導体との間で変化するため、直径とカイラル角とを制御することが重要である。

20

【0005】

カーボンナノチューブの製造方法の一例は、熱CVD法やプラズマCVD法を用いて、触媒金属膜上にカーボンナノチューブを成長させる方法である。この方法では、例えば触媒金属膜がCVD時の熱処理によって微粒子形状になり、その微粒子直径によってカーボンナノチューブの直径が変化するとされている。この触媒微粒子を高密度に配置すると、カーボンナノチューブ成長時にお互いが支えあうことで基板に対し垂直に成長した垂直配向カーボンナノチューブ基板を作製することが可能である。

【0006】

この垂直配向カーボンナノチューブ基板は、従来は基板にSi基板や石英基板などの非金属材料を用いて、多層カーボンナノチューブを形成したものが多かった。例えば、Si基板上に硝酸鉄のエタノール溶液をスピコートし、熱処理により酸化鉄クラスターを形成した後、アセチレンを用いて合成温度650~750で多層カーボンナノチューブを形成している（例えば、非特許文献1）。しかしながら、この方法では、多層カーボンナノチューブで直径20~30nmの太い径のものしか作製することができなかった。

30

【0007】

また、金属基板上ではカーボンナノチューブの原料ガスである炭化水素ガスなどの分解温度より極めて高い融点を持つ金属を用いてカーボンナノチューブを合成している例がある。例えば、キシレン中フェロセン溶液を用いたincone1金属（Ni:Cr:Fe=72:16:8）上に合成温度770で多層カーボンナノチューブを合成する（例えば、非特許文献2）。しかしながら、この方法では、多層カーボンナノチューブの直径10~70nmと分布が非常に大きくなっており、直径分布や直径の制御することができなかった。

40

【0008】

一方、アルミニウム基板上に650で多層カーボンナノチューブを形成することも報告されている（例えば、非特許文献3）。しかしながら、この方法では、硝酸鉄の溶液を非常に薄くしたにもかかわらず、多層カーボンナノチューブの直径が約20nmであり、走査電子顕微鏡写真を見ても基板上の一部分からしか成長していない。

【0009】

ところで、近年の大きな進展として、単層カーボンナノチューブを基板に対し垂直配向に形成することが可能になっている。例えば、Co-Mo酢酸溶液を石英基板上にディッ

50

ブコートし、合成温度 800 でエタノールを炭素供給源として基板垂直配向な単層カーボンナノチューブを合成している（例えば、非特許文献 4）。しかしながら、この方法では、欠陥の少ない単層カーボンナノチューブが得られているが、エタノールの分解温度が 800 以上であるため、融点がおよそ 660 であるアルミニウムを基板材料として用いることはできなかった。

【0010】

また同様に大きな進展として、ニッケル基板（融点 1,455）、鉄基板（融点 1,534）、ステンレス基板（融点 1,300 ~ 1,500）上に単層もしくは二層カーボンナノチューブを基板に対し垂直配向に形成できることも報告されている（例えば、非特許文献 5）。これらの金属基板はすべて融点が 1,000 以上の金属であり、使用している熱 CVD において炭素供給ガスであるエチレンガス分解温度として 750 が必要であるため、融点がおよそ 660 であるアルミニウムを基板材料として用いることはできなかった。

10

【0011】

また、単層カーボンナノチューブのみ、または単層及び二層カーボンナノチューブを選択的に合成する手法としては、以下の先行技術がある。

【0012】

遷移金属酸化物微粒子が形成されたシリコン基板を有機液体中に浸漬し、カーボンナノチューブの合成温度で加熱する（例えば、特許文献 1）。遷移金属の膜厚を 6 nm 以下に制御すると、単層カーボンナノチューブのみを合成でき、同 6 nm 以上で 15 nm 以下に制御すると、単層及び二層カーボンナノチューブのみを合成できるとしている。この手法は、有機液体中での合成であり、またシリコン基板上で合成しているため、アルミニウム基板の融点を超える 800 での合成であり、同手法では融点がおよそ 660 であるアルミニウムを基板材料とする場合に適用することは出来ない。

20

【0013】

他に二層カーボンナノチューブのみを選択的に合成する手法として、以下の先行技術がある。Si 基板上に TiN からなるパフ層を生成し、パルスアークプラズマを用いて粒径 5 nm 以下の Co ナノ粒子を堆積させ、合成させると、外径が 5 nm 以下の多数の二層カーボンナノチューブを相互に平行に生成できるとしている（例えば、特許文献 2）。この場合も合成温度 700 とアルミニウム融点より高温であり、また二層カーボンナノチューブの収率が記載されておらず、当該特許文献 2 記載の図 11 からその収率を算出すると 50% 以下にとどまると推測され、当発明の二層カーボンナノチューブの収率範囲を下回っている。

30

【0014】

またエネルギーデバイスである電気二重層キャパシタにおいて、現在は集電体であるアルミニウム箔上に活性炭ペースト電極を形成しているが、数多くの活性炭粒子と結着剤を混ぜて電極形成するためにアルミニウム箔との界面で抵抗が大きくなることが問題であった。そこで、活性炭容量を上回る容量をもつ材料開発が必要になっている。

【非特許文献 1】Ch. Emmenegger, Carbon, Volume 40, Issue 8, 2002, 1339 - 1344

40

【非特許文献 2】S. TALAPATRA et al., nature nanotechnology Nov 2006 p112 - 116

【非特許文献 3】Ch. Emmenegger, Applied Surface Science, 162 - 163, 2000, 452 - 456

【非特許文献 4】S. Maruyama, Chem. Phys. Lett., 2005, 403, 4 - 6, 320 - 323.

【非特許文献 5】T. Hiraoka et al., J. Am. Chem. Soc. 128, 13338 - 13339, (2006)

【特許文献 1】特開 2005 - 314161 号公報

【特許文献 2】特開 2006 - 315881 号公報

50

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0015】

以上のように、現在報告されている手法では、アルミニウムを含む基板上に、単層及び二層カーボンナノチューブを高収率に合成することはできなかった。

【0016】

本発明は、アルミニウム基板に高い比率で単層と二層のカーボンナノチューブが混在したカーボンナノチューブ複合体及びその製造方法を提供すること、このカーボンナノチューブ複合体を電極材料に用いることで低抵抗かつ容量の大きいエネルギーデバイスを提供することを目的とするものである。

10

【課題を解決するための手段】

【0017】

本発明者らは、エネルギーデバイスである電気二重層キャパシタにおいて、カーボンナノチューブ電極が活性炭電極よりも、電気化学容量に対応する表面積が拡大するため容量拡大に有望であると考え、重量当たりの表面積が大きくなる単層および二層カーボンナノチューブを用いることが特に有望であると考えた。また、抵抗低減のためにアルミニウム箔から直接カーボンナノチューブ電極を成長させることで、界面抵抗を低減できると考えた。アルミニウムを含む基板に単層及び二層のカーボンナノチューブを高収率で合成するには、アルミニウムの融点である660以下で合成することが不可欠である。本発明において、触媒蒸着膜厚と合成温度を調整することにより、アルミニウム基板に非常に高い収率で単層及び二層カーボンナノチューブを合成することが可能になった。

20

【0018】

すなわち第一の発明は、アルミニウムを含む基板に、複数のカーボンナノチューブが接続されているカーボンナノチューブ複合体であって、前記複数のカーボンナノチューブのうち、一層と二層とを合計した割合が85～100%であるカーボンナノチューブ複合体である。

【0019】

本発明に係るカーボンナノチューブを電極材料に用いることで、従来の活性炭よりも大きな容量を有するエネルギーデバイスを実現することができる。また、アルミニウム箔から直接カーボンナノチューブ電極を成長させることで、これらの界面抵抗を低減することができる。

30

【0020】

第二の発明は、アルミニウムを含む基板に複数のカーボンナノチューブが接続されているカーボンナノチューブ複合体の製造方法であって、アルミニウムを含むとする基板に、カーボンナノチューブを成長させる際に触媒として働く触媒層を膜厚0.5以上1.0nm以下で蒸着する工程と、前記基板を還元性ガス中で熱処理することにより前記触媒を微粒化する工程と、還元性ガスと炭化水素ガスの混合ガス中にて合成温度600以上660未満でカーボンナノチューブを気相成長させる工程とを含むカーボンナノチューブ複合体の製造方法である。

40

【0021】

第三の発明は、アルミニウムを含む基板に複数のカーボンナノチューブが接続されているカーボンナノチューブ複合体の製造方法であって、アルミニウムを主成分とする基板に、カーボンナノチューブを成長させる際に触媒として働く触媒層を膜厚1.0nmで蒸着する工程と、前記基板を還元性ガス中で熱処理することにより触媒を微粒化する工程と、還元性ガスと炭化水素ガスの混合ガス中で合成温度570以上600未満でカーボンナノチューブを気相成長させる工程とを含むカーボンナノチューブ複合体の製造方法である。

【0022】

これらの製造方法により、アルミニウムを含む基板に、一層と二層とを合計した割合が85～100%である複数のカーボンナノチューブをアルミニウムを含む基板に合成

50

することができる。

【発明の効果】

【0023】

重量当たりの表面積が大きくなる単層及び二層カーボンナノチューブの割合が高い本発明に係るカーボンナノチューブ複合体を電極材料に用いることで、従来の活性炭よりも大きな容量を有するエネルギーデバイスを実現することができる。また、アルミニウム箔から直接カーボンナノチューブ電極を成長させることで、それらの界面抵抗を低減することができる。本発明の製造方法により、アルミニウム基板上に高い比率で単層と二層が混在したカーボンナノチューブ/アルミニウム基板を作製することが可能になる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0024】

以下、本発明の一実施の形態について、図面を参照しながら詳細に説明する。本発明の以下に示す実施の形態及び各図面は例示を目的とし、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0025】

図1に、本発明に係るカーボンナノチューブ複合体を示す。カーボンナノチューブ複合体は、アルミニウムを含む基板22とカーボンナノチューブ21とが電氣的に接続されることにより形成されてなる。基板22は、アルミニウムを主成分として形成されている。カーボンナノチューブ21は、基板22に一端が接続され、基板22の全面に形成されている。

【0026】

ここで、複数のカーボンナノチューブ21のうち、一層と二層のカーボンナノチューブとを合計した割合が85～100%である。さらに、二層のカーボンナノチューブの割合が45～80%であり、単層のカーボンナノチューブの割合が50%以上を占める。後述するように、重量当たりの表面積が大きくなる単層及び二層カーボンナノチューブの割合が高いカーボンナノチューブ複合体を電極材料に用いることで、従来の活性炭よりも大きな容量を有するエネルギーデバイスを実現することができる。

【0027】

なお、層数分布評価は、Alを含む基板上に作成されたカーボンナノチューブの一部を剥離してトルエン中に超音波分散させ透過電子顕微鏡(TEM)により実施した。具体的には、100本のCNT層数を計測し一層及び二層の分布を取ったものである。ここで、収率とは、対象とするカーボンナノチューブが存在する確率を意味する。

【0028】

カーボンナノチューブ21の平均直径は約0.1～100nmの範囲に収まるが、本発明に係るカーボンナノチューブ複合体を各種エネルギーデバイスに用いた場合に、イオン半径0.074nmのリチウムイオンや、イオン半径約0.5nmの電解質イオンがその内部に侵入することを考えると、0.1～10nmの範囲が好ましい。さらに好ましくは、3～7nmの範囲である。なお、このカーボンナノチューブ21の平均直径は、透過電子顕微鏡画像により測定した。

【0029】

ここで、カーボンナノチューブ21間の距離は短いほうが、高密度となるため好ましいが、電解液中の電解質イオンが移動するのに十分な距離が必要である。

【0030】

また、本発明に係る複数のカーボンナノチューブ21は、アルミニウムを含む基板22に、垂直配向するものが好ましい。これによって電極活物質の表面積が増大し、エネルギーデバイスのエネルギー密度が向上するからである。ここで「垂直配向」とは、カーボンナノチューブ21の一端がアルミニウム基板22に接続されており、他端や側面は導電体から実質的に遊離している状態を意味する。

【0031】

また、積層型や捲回型のエネルギーデバイスを作製する際に、体積当りのエネルギー密

10

20

30

40

50

度を大きくするには、アルミニウムを含む基板の両面に複数のカーボンナノチューブが接続されていると望ましい。これにより、アルミニウムを含む基板両面が複数のカーボンナノチューブで被覆されることにより漏れ電流を減少でき、同時に、アルミニウムを含む基板1枚当りの活物質カーボンナノチューブ量を多くすることが出来る。その場合の製造方法としては、アルミニウム基板の両面に触媒層を形成し、その両側にプラズマ形成してカーボンナノチューブを合成することで可能になる。

【0032】

本発明に係るカーボンナノチューブ複合体は、電気二重層キャパシタ、電気化学キャパシタ、リチウムイオンキャパシタ、リチウムイオン二次電池、有機電池等を含むエネルギー蓄積デバイス全般において適用可能なものである。すなわち、電極体がアルミニウムを主成分とする基板上にカーボンナノチューブが形成されている限り、適用できるエネルギーデバイスは特に限定されない。

10

【0033】

以下、本発明に係るカーボンナノチューブ複合体が各々のエネルギーデバイスに適用される際の様態について述べる。

【0034】

リチウムイオン二次電池では、通常、正極としてコバルト酸リチウム等のリチウム酸化金属、シリコン化合物、又は、リチウム金属が用いられ、負極としてグラファイト等が用いられている。この場合、負極に用いられているグラファイトの代わりに同じグラフェン構造を持つカーボンナノチューブを使用し、正極では活物質の担持材料としてカーボンナノチューブを用いることが可能である。

20

【0035】

リチウムイオンキャパシタでは、正極として活性炭が、負極としてグラファイトが提案されていることから、正負極ともに、カーボンナノチューブを用いることが可能である。

【0036】

有機電池では、電極の少なくとも一方の活物質に有機材料を用いることが提案されており、当該有機材料の担持材料としてカーボンナノチューブを用いることが可能である。

【0037】

上述のとおり本発明においては、カーボンナノチューブそのものが電極活物質として機能するものであってもよいし、他の電極活物質のための担持材料として機能するものであってもよい。

30

【0038】

図2(1)に、本発明に係るカーボンナノチューブ複合体を用いた円筒型エネルギー蓄積デバイス10の外観図を示す。

【0039】

円筒型エネルギー蓄積デバイス10は、円筒形状をした、アルミニウムやS U S製の金属製容器9を備えており、その中に電解液(図示せず)が収容され、封口体11によってその上面が閉じられている。金属製容器9内に、帯状の正電極4及び負電極5が収納されている。正電極4と負電極5は、それぞれ上電極4aと下電極4b、上電極5aと下電極5bにより構成されている。正電極4と負電極5は、さらに2枚のセパレータ3が積層されて捲回され、電解液中に浸されている。正極集電体2aと負極集電体2bには、それぞれ正極リード12aと負極リード12bが接続され、封口体11を通過して金属製容器9外に引き出されている。

40

【0040】

図(2)に、図2(1)中に領域Aで示した円筒型エネルギー蓄積デバイス10の電極部分の構成図を示す。正電極4は、上電極4a/正極集電体2a/下電極4bの構成となっている。また、負電極5は、上電極5a/負極集電体2b/下電極5bの構成となっている。正電極4の金属製容器9側の表面と、正電極4と負電極5の間にはセパレータ3が配置されている。

【0041】

50

ここでは、エネルギー蓄積デバイスの円筒型構造について説明したが、コイン型構造や積層型構造でも本発明の効果になんら影響は与えない。

【0042】

本発明において、電気二重層キャパシタとして機能させる場合は、正電極4と負電極5はともにカーボンナノチューブを主体とする材料、集電体2はアルミニウムを主体とする材料から構成する。また、リチウムイオン二次電池として機能させる場合は、高いエネルギー密度が必要となるため、例えば、正電極4の活物質にコバルト酸リチウム等のリチウム酸化金属、負電極5の活物質にカーボンナノチューブを主体とする材料を用いることができる。

【0043】

電解液は、デバイスの種類に応じた材料を選ぶことが必要である。まず、溶媒は使用電圧範囲によって電気化学的に分解しないような電位窓を有することが必要であり、一般にプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、エチルメチルカーボネート、又はこれらの混合溶媒を用いることができるが、リフロー対応が必要な場合は、リフロー時に電解液が沸騰しないように、例えばスルフォラン等の高沸点溶媒を用いることが必要である。また、電解質としては、電気二重層キャパシタ用として、例えば、テトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレートを用いることができ、リチウムイオン二次電池用として、例えば、リチウムペンタフルオロフォスフェートを用いることができる。

【0044】

セパレータ3には、デバイスの種類に依存せず、ポリプロピレン等を用いることができるが、例えば、リフロー対応が必要な場合は、耐熱性のある材料、例えば、セルロース系の材料を用いることが必要である。

【0045】

以下、カーボンナノチューブ21の一端を接続させる基板22の材料として、従来よく用いられてきたシリコンではなく、アルミニウムを用いた理由を述べる。

【0046】

一般に、正極集電体2aと負極集電体2bは、捲回する必要がある。そのため、集電体2は、ある程度の柔軟性を備えることが必要である。すなわち、基板を構成する材料として硬度が高いシリコンを用いた場合、捲回することができない。これに対して、アルミニウムの場合硬度が低く捲回することができる。また、シリコンは、アルミニウムよりも導電性が低い。加えて、印加した電極電圧により集電体金属イオンの流出などが起きる可能性があるため、イオン化傾向に応じた最適な材料を選択する必要がある。また、エネルギーデバイスに使用するには材料が安価であることが重要であり、アルミニウムはその観点で現状最も最適な材料である。すなわち、基板を構成する材料としてシリコンを用いた場合、イオン化傾向が高く、シリコンがイオン化してしまおそれがある。これに対して、イオン化傾向が低いアルミニウムを用いた場合、イオン化するおそれはない。

【0047】

(本実施の形態に係るカーボンナノチューブ複合体の製造方法)

以下、本実施の形態に係るカーボンナノチューブ複合体の製造方法について説明する。

【0048】

工程(1) アルミニウムを構成材料とする基板を用意し、この上に、電子ビーム蒸着により触媒金属を形成する。本実施の形態においては、Fe/Al/Feの金属層を用いたが、触媒金属としてニッケル、鉄、コバルト、銅、イットリウム、ロジウム、パラジウム、クロム、亜鉛、シリコン、硫黄、金、ボロン等が挙げられる。この材料選択はカーボンナノチューブとその合成方法によって決定される。このとき、触媒層の膜厚は、0.5以上1.0nm以下となるように制御する。

【0049】

工程(2) 先端放電型プラズマCVD装置内において、真空引きした後、H₂ガスとCH₄ガスの混合ガスを流入させ、抵抗加熱によりアニールを実施し触媒微粒子を形成する。

10

20

30

40

50

【0050】

工程(3) 還元性ガスと炭化水素ガスの混合ガス中にて化学的気相成長法によりカーボンナノチューブ成長を行なう。触媒層の膜厚0.5以上1.0nm未満の場合、カーボンナノチューブの合成温度は、600以上660未満に制御する。また、触媒層の膜厚1.0nmの場合、カーボンナノチューブの合成温度は、570以上600以下に制御する。合成条件によっては触媒金属がカーボンナノチューブの先端に移動することもあるが、その場合でもカーボンナノチューブと導電体の電気的接続は保持されている。なお、触媒金属粒子径と、合成されるカーボンナノチューブ径の間には相関関係があると一般的に言われている。

【0051】

以下、本発明の具体的な実施例に基づいて説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。表1に、実施例1～6、比較例1、2の実験条件と実験結果を示す。

【0052】

【表1】

	基板	基板厚み (μm)	触媒Fe 蒸着厚 み (nm)	触媒ア ニール 温度 ($^{\circ}\text{C}$)	CNT合 成温度 ($^{\circ}\text{C}$)	CNT厚 (μm)	CNT外 径平均 (nm)	DWNT収 率 (%)	SWNT 収率 (%)	SWNT + DWNT 収率 (%)	容量 (F/g)	容量増減 率 (%)
実施例1	Al	300	0.5	620	630	136	3.99	56	40	96	97	59
実施例2	Al	300	1.0	620	630	162	4.29	78	8	86	なし	-
実施例3	Al	300	0.5	620	600	85	3.81	44	52	96	74	21
実施例4	Al	300	1.0	620	600	153	4.10	79	12	91	なし	-
実施例5	Al	300	1.0	620	570	170	4.14	74	16	90	58	-5
実施例6	Cu	10	0.5	620	640	3	-	-	-	-	なし	-
比較例1	Al	300	0.5	620	570	成長せず	-	-	-	-	-	-
比較例2	活性炭/Al	-	-	-	-	-	-	-	-	-	61	-

【0053】

(実施例1)

実施例1に係るカーボンナノチューブ複合体は、以下の方法により作成した。Alを含む基板(厚さ300 μm 、基板表面粗さ(最大1212nm、平均212nm))に、電子ビーム蒸着によりAl/Fe/Al(=0.5/0.5/5nm)を形成した。これら金属層中のFeのみがCNT成長の触媒として機能し、下層Alは触媒Feの保持層として、上層Alは触媒Feの酸化防止層としての機能を期待している。この電子ビーム蒸着プロセスの手順として、cAl5nmを形成後に電子ビーム蒸着装置チャンバからサンプルを取り出し、3日以上空気中自然酸化を行い、自然酸化膜Al₂O₃を形成した。その後再度、電子ビーム蒸着装置チャンバ内にサンプルを入れ、上層Al/Fe(=0.5/0.5nm)を自然酸化膜Al₂O₃上部に形成した。次に、先端放電型プラズマCVD装置内に上記サンプルをMo製ホルダ上に配置し、初期真空度<3 $\times 10^{-4}$ Paまで真空引きした後、H₂ガス45sccmとCH₄ガス5sccmの混合ガスを20Torr圧下で流入させ、抵抗加熱により620 $^{\circ}\text{C}$ アニールを5min間実施し触媒Fe微粒子を形成した。続けて、2.45GHzマイクロ波を60W印加し、630 $^{\circ}\text{C}$ で30min間のCNT成長を実施した。

【0054】

先端放電型プラズマCVD装置は装置チャンバ内にタングステン製アンテナを設置し、10mm径のプラズマボールをそのアンテナ先端に発生させている。基板ホルダはアンテナ先端から5cm程度離れているため、アンテナ先端に発生したプラズマボールからはラジカルのみが基板に到達しCNT成長を促すと同時に、イオンの到達を大幅に減少できるため成長したCNTへのダメージを減少させ、かつ触媒活性を持続させ、高純度CNTを取得することが本装置は可能である。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 5 】

上記装置から A l 基板上 C N T サンプルを取り出し、その一部を剥離してトルエン中に超音波分散させ透過電子顕微鏡 (T E M) による層数分布評価を実施した。層数分布評価は、100本のC N T 層数を計測し分布を取ったもので、D W N T 収率は二層C N T が存在する確立を示す。また、A l 基板上C N T サンプルをS E M により断面撮影することで成長したC N T 厚みを計測した。

【 0 0 5 6 】

次に、A l 基板上C N T サンプルの電気化学評価を下記の方法により実施した。電気化学測定として、サイクリックボルタンメトリ (C V) 測定、定電流充放電測定、交流インピーダンス測定を行った。C V 測定は3電極系を使用し、S i 基板上C N T サンプルを作用極、(作用極より表面積が非常に大きい量の)活性炭を対極、A g / A g + を参照電極とし、0.7 M テトラエチルアンモニウム / プロピレンカーボネート (P C) 溶液に浸して測定した。サイクリックボルタンメトリ (C V) 測定における電圧掃引速度は28 m V / s で、C V 形状を観察し、およそのキャパシタ容量を求めて定電流充放電測定時の充放電電流量の参考にした。定電流充放電測定において、参照電極 A g / A g + 比 + 1.0 V 充電した際の放電時の傾きからキャパシタ容量を算出しC N T 重量によって規格化した。C N T 重量は、A l 基板上C N T サンプル重量からA l 基板重量を除算して求めた。図10に、実施例1におけるカーボンナノチューブ複合体において、サイクリックボルタンメトリ評価を行った結果を示す。なお、交流インピーダンス測定では、振幅10 m V の交流電圧を周波数20 M H z ~ 0.1 H z で印加することで、電気化学溶液系内での抵抗成分を分解することが可能になる。イオン抵抗、電子抵抗、拡散抵抗の3成分に分解した。

10

20

【 0 0 5 7 】

上記の方法により作成されたカーボンナノチューブ複合体は、C N T の厚さが136 μ m であった。また、二層カーボンナノチューブ (以下、D W N T と称す) の収率は56% であり、単層カーボンナノチューブ (以下、S W N T と称す) の収率は40% であった。従って、S W N T と D W N T 収率の合計は96% となる。また、容量は97 F / g であった。

【 0 0 5 8 】

(実施例 2)

実施例1に対し触媒 F e 蒸着厚みを1.0 n m に変更し、他は同じ条件で実験した (詳細については、表1参照) 。図3に、本実施例に係るD W N T の T E M 写真を示す。容量評価は実施していない。その結果、C N T 厚162 μ m 、D W N T 収率78% 、S W N T 収率8% 、S W N T + D W N T 収率86% となった。

30

【 0 0 5 9 】

図11に、実施例2におけるカーボンナノチューブ複合体において、透過電子顕微鏡写真でカーボンナノチューブ100本の外径とその頻度をプロットした結果を示す。これにより、カーボンナノチューブの外径3 ~ 7 n m 、平均外径4.1 n m 、分散0.40 であることが分かった。

【 0 0 6 0 】

図12に、実施例2におけるカーボンナノチューブ複合体において、透過電子顕微鏡写真でカーボンナノチューブ100本の層数とその頻度をプロットした結果を示す。これにより、本実施例に係るカーボンナノチューブ複合体は、二層のカーボンナノチューブが80% 程度、単層のカーボンナノチューブが10% 弱程度の割合であることが分かった。

40

【 0 0 6 1 】

(実施例 3)

実施例1に対しC N T 合成温度を600 に変更し、他は同じ条件で実験した (詳細については、表1参照) 。その結果、C N T 厚85 μ m 、D W N T 収率44% 、S W N T 収率52% 、S W N T + D W N T 収率96% となった。

【 0 0 6 2 】

(実施例 4)

50

実施例 1 に対し CNT 合成温度を 600 に変更し、加えて触媒 Fe 蒸着厚みを 1.0 nm に変更し、他は同じ条件で実験した（詳細については、表 1 参照）。容量評価は実施していない。図 4 に、一方向に配向したカーボンナノチューブの走査型電子顕微鏡による断面写真（倍率 $\times 10K$ ）を示す。また、図 5 に一方向に配向したカーボンナノチューブとアルミニウム基板の走査型電子顕微鏡による断面写真（倍率 $\times 40K$ ）を示す。

【0063】

その結果、CNT 厚 153 μm 、DWNT 収率 79%、SWNT 収率 12%、SWNT + DWNT 収率 91% となった。

【0064】

（実施例 5）

実施例 1 に対し CNT 合成温度を 570 に変更し、加えて触媒 Fe 蒸着厚みを 1.0 nm に変更し、他は同じ条件で実験した（詳細については、表 1 参照）。

【0065】

その結果、CNT 厚 170 μm 、容量 58 F/g となった。

【0066】

（実施例 6）

実施例 1 に対し基板を Cu 箔（10 μm 厚）に変更し、加えて CNT 合成温度を 640 度に変更し、他は同じ条件で実験した（詳細については、表 1 参照）。容量評価は実施していない。図 6 に、一方向に配向したカーボンナノチューブの走査型電子顕微鏡による断面写真（倍率 $\times 10K$ ）を示す。その結果、CNT 厚 3 μm となった。

【0067】

（比較例 1）

実施例 1 に対し CNT 合成温度を 570 に変更し、他は同じ条件で実験した（詳細については、表 1 参照）。この条件では CNT は合成されなかったため、その後の評価は実施していない。

【0068】

（比較例 2）

現在市販されている電気二重層キャパシタの典型的な電極材料である、Al 箔上に塗布した活性炭電極の電気化学容量を測定し、Al 基板上に直接形成したカーボンナノチューブ電極との比較を実施した。

【0069】

Al 箔上に塗布した活性炭電極は、まず活性炭スラリーを作成し Al 箔上に塗布することで完成する。始めに、活性炭 10 g、アセチレンブラック 4 g をよくかき混ぜ、さらにメチルアルコール 40 cm^3 、水 100 cm^3 を入れてさらにかき混ぜた。これをホモジナイザーで攪拌しながらカルボキシメチルセルロース 1.2 g を徐々に加え、活性炭スラリーを作製した。次に、陽極酸化処理した Al 箔（箔厚 15 μm ）を、活性炭スラリーに浸し、引き上げた後、常温で 30 分、105 で 1 時間乾燥させた。

【0070】

引き続き、この Al 箔上活性炭電極を 2 cm 角に切り出し、引き出し電極部の余分な活性炭部を引っかき除去した後、リードをカシメにより接続した。こうして得たリード付き Al 箔上活性炭電極 2 本を、その間にビスコースレーヨン製セパレータを介して積層し、さらに 150 で約 24 時間乾燥させた後、0.7 M テトラエチルアンモニウム / プロピレンカーボネート (PC) 電解液中で減圧下含浸した。

【0071】

CV 測定は 3 電極系を使用し、一方の Al 箔上活性炭電極を作用極、もう一方の Al 箔上活性炭電極を対極、Ag / Ag⁺ を参照電極とし、0.7 M テトラエチルアンモニウム / プロピレンカーボネート (PC) 溶液に浸して測定した。サイクリックボルタムメトリ (CV) 測定における電圧掃引速度は 28 mV/s で、CV 形状を観察し、およそのキャパシタ容量を求めて定電流充放電測定時の充放電電流量の参考にした。

【0072】

10

20

30

40

50

定電流充放電測定において、参照電極 Ag / Ag + 比 + 1 . 0 V 充電した際の放電時の傾きからキャパシタ容量を算出し活性炭重量によって規格化した。その結果、容量 6 1 F / g となった。

【 0 0 7 3 】

次に、表 2 に内部抵抗測定の実験条件と実験結果を示す。

【 0 0 7 4 】

【表 2】

活物質	陽極/陰極	集電体	電極形成方法	内部抵抗 (Ω)
単層と二層が混在したカーボンナノチューブ	実施例4/実施例6	Al箔	CVD直接成長	0.81
活性炭	比較例4/比較例4	Al箔	ペースト塗布	1.90

10

【 0 0 7 5 】

内部抵抗を測定するために表 2 に示した電極を用いて 2 電極系セルを作製し、本発明に係るカーボンナノチューブ複合体を用いた電極と塗布型活性炭 / アルミニウム基板を用いた電極の内部抵抗比較を実施した。その結果、本発明に係るカーボンナノチューブ複合体を用いた電極の方が約 5 0 % 低いことが判明した。

20

【 0 0 7 6 】

ここで、図 7 に、上記実施例において、カーボンナノチューブの合成温度と Fe 蒸着膜厚の条件に対し、二層カーボンナノチューブの収率の結果を示す。また、図 8 に上記実施例において、カーボンナノチューブ合成温度と Fe 蒸着膜厚の条件に対し、単層カーボンナノチューブの収率の結果を示す。図 9 に、上記実施例において、カーボンナノチューブ合成温度と Fe 蒸着膜厚の条件に対し、単層と二層カーボンナノチューブの収率を記載した図を示す。

【 0 0 7 7 】

図 7 ~ 図 9 により、触媒層の膜厚が 0 . 5 以上 1 . 0 nm 未満で、かつ、カーボンナノチューブを気相成長させる合成温度が 6 0 0 以上 6 6 0 未満の条件下においては、S W N T と D W N T を合計した割合が、9 6 %、9 1 %、8 6 % と、およそ 8 5 ~ 1 0 0 % の範囲内であることが分かる。

30

【 0 0 7 8 】

また、触媒層の膜厚が 1 . 0 nm の場合は、カーボンナノチューブを気相成長させる合成温度が 5 7 0 以上 6 0 0 未満の条件下においては、S W N T と D W N T を合計した割合が、およそ 9 0 % であることが分かる。

【 0 0 7 9 】

以上の実施例と比較例から判断すると、本発明に係るカーボンナノチューブ複合体を電極として用いることで従来の電気二重層キャパシタに用いられる活性炭電極よりも高容量で低抵抗なエネルギーデバイスを提供することが可能である。

40

【産業上の利用可能性】

【 0 0 8 0 】

本発明に係るエネルギーデバイスは、大容量な蓄電が可能のため、携帯電話に代表される無線通信機能を備えた携帯型装置、液晶ディスプレイ等の表示装置、コンピュータ等の情報処理端末、自動車や自転車等の輸送デバイス、埋め込み型人工心臓等の医療デバイス等におけるエネルギー源又は補助電源として有用である。

【 0 0 8 1 】

特に、大電流の放電が可能になったことから、瞬間的なエネルギー消費が激しい携帯電話に代表される無線通信機能を備えた携帯型装置や、ノートパソコンに代表される情報処

50

理端末の動作時間を向上させ、またハイブリッド自動車に代表される輸送デバイスの加速性能を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【0082】

【図1】本発明に係るカーボンナノチューブ複合体の構成図

【図2】(1)本実施の形態における円筒型エネルギー蓄積デバイス10の外観図(2)円筒型エネルギー蓄積デバイス10の電極部分の構成図

【図3】実施例2のカーボンナノチューブ複合体における二層カーボンナノチューブの透過電子顕微鏡によるTEM図

【図4】実施例4のカーボンナノチューブ複合体において、一方向に配向したカーボンナノチューブの走査型電子顕微鏡による断面図(倍率×10K)

【図5】実施例4のカーボンナノチューブ複合体において、一方向に配向したカーボンナノチューブとアルミニウム基板の走査型電子顕微鏡による断面図(倍率×40K)

【図6】実施例6のカーボンナノチューブ複合体において、一方向に配向したカーボンナノチューブの走査型電子顕微鏡による断面図(倍率×10K)

【図7】カーボンナノチューブの合成温度とFe蒸着膜厚の条件に対し、二層カーボンナノチューブの収率を記載した図

【図8】カーボンナノチューブ合成温度とFe蒸着膜厚の条件に対し、単層カーボンナノチューブの収率を記載した図

【図9】カーボンナノチューブ合成温度とFe蒸着膜厚の条件に対し、単層と二層カーボンナノチューブを合計した収率を記載した図

【図10】実施例1におけるカーボンナノチューブ複合体において、サイクリックボルタムメトリ評価を行った結果を示す図

【図11】実施例2におけるカーボンナノチューブ複合体において、透過電子顕微鏡写真でカーボンナノチューブ100本の外径とその頻度をプロットした結果を示す図

【図12】実施例2におけるカーボンナノチューブ複合体において、透過電子顕微鏡写真でカーボンナノチューブ100本の層数とその頻度をプロットした結果を示す図

【符号の説明】

【0083】

- 21 カーボンナノチューブ
- 22 アルミニウム基板
- 10 円筒型エネルギー蓄積デバイス
- 2a 正極集電体
- 2b 負極集電体
- 3 セパレータ
- 4 正電極
- 4a 上電極
- 4b 下電極
- 5 負電極
- 5a 上電極
- 5b 下電極
- 7 ガスケット
- 9 金属製容器
- 11 封口体
- 12a 正極リード
- 12b 負極リード

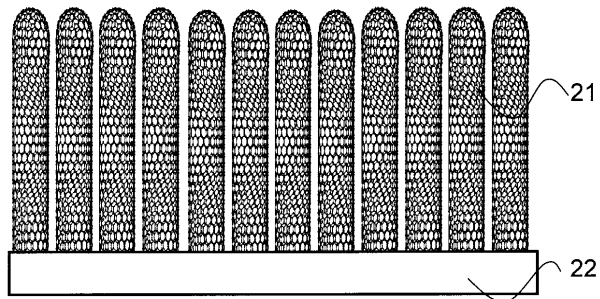
10

20

30

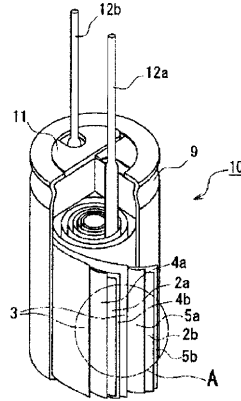
40

【 図 1 】

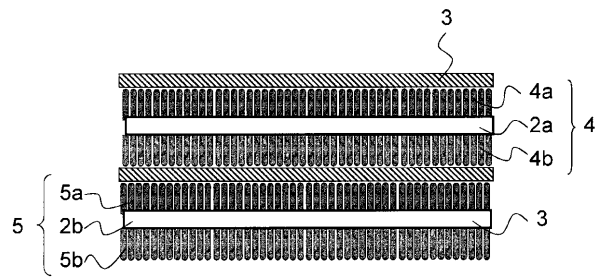


【 図 2 】

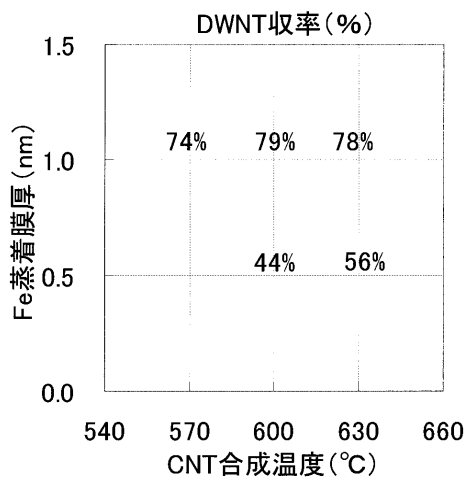
(1)



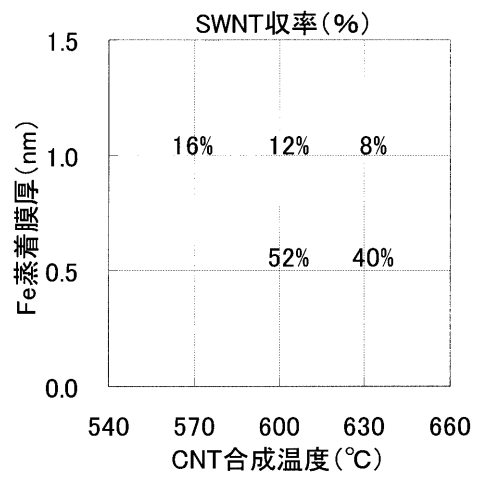
(2)



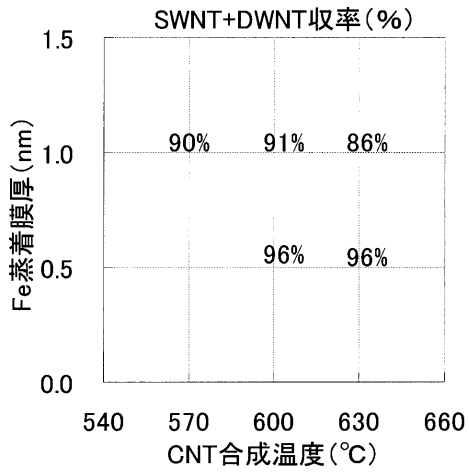
【 図 7 】



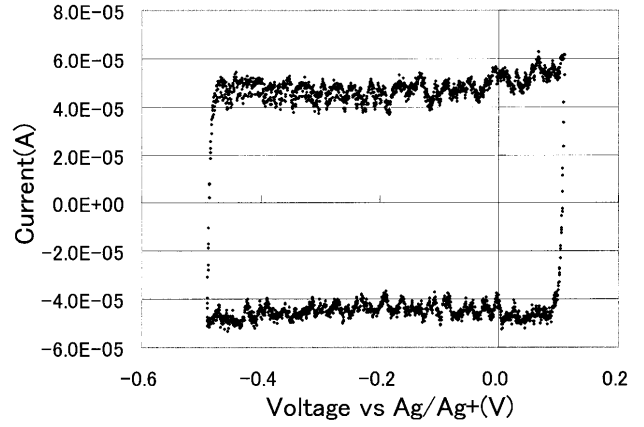
【 図 8 】



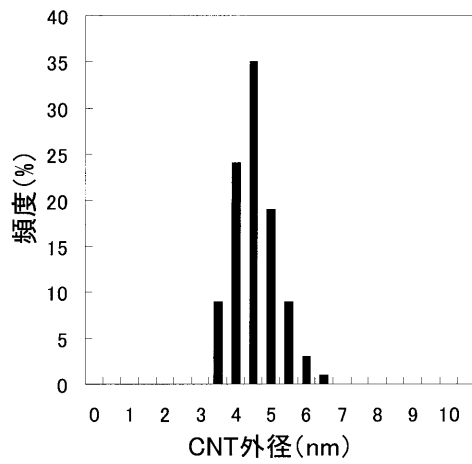
【 図 9 】



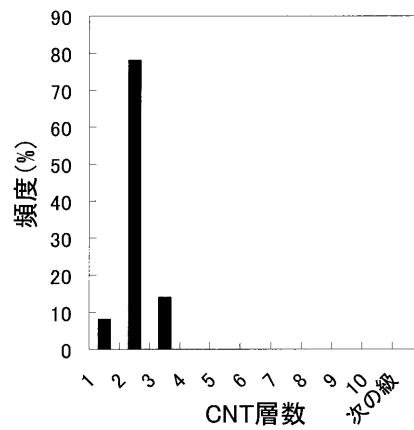
【 図 1 0 】



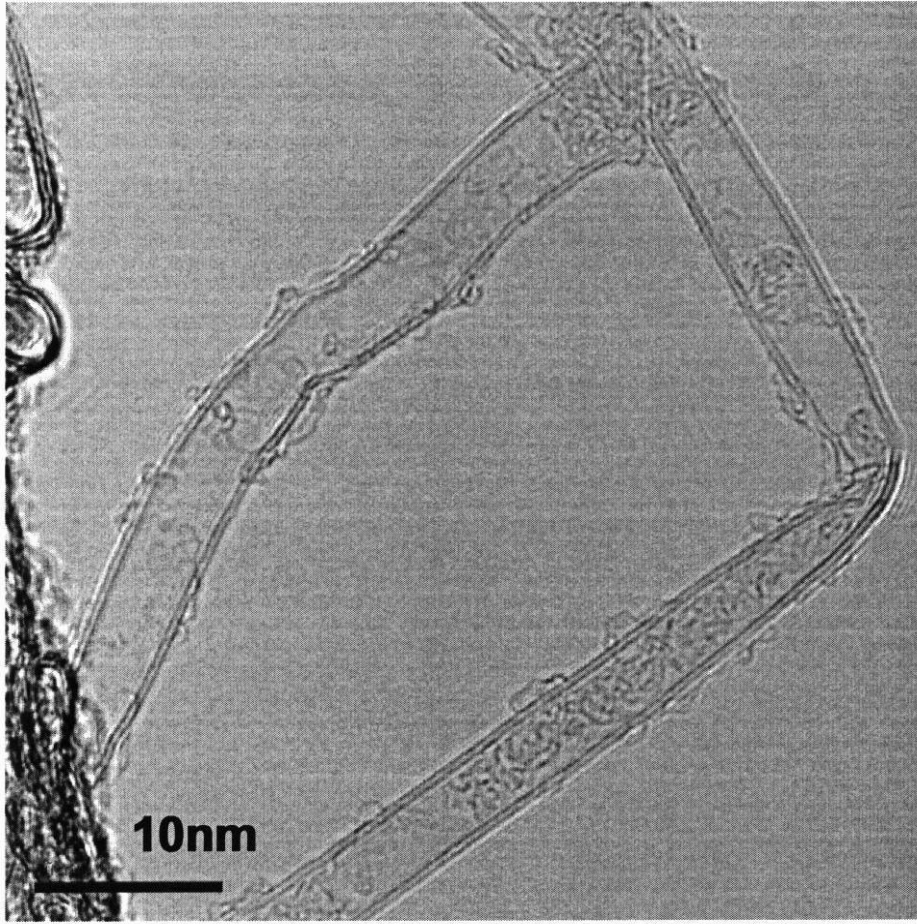
【 図 1 1 】



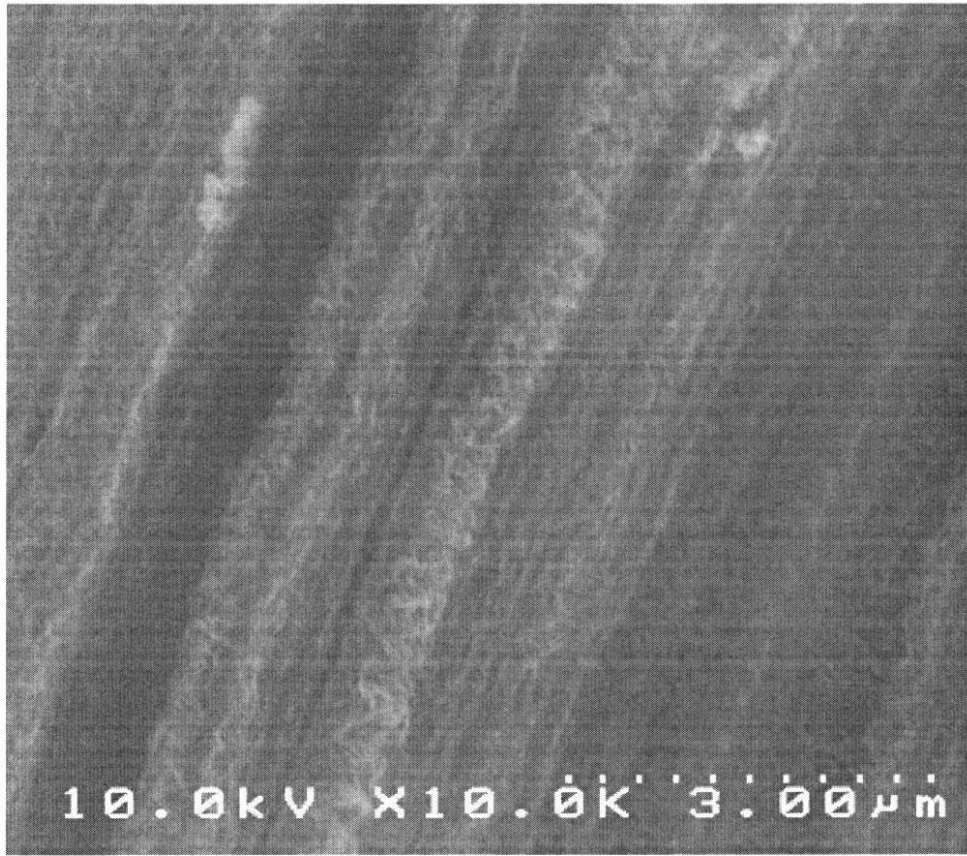
【 図 1 2 】



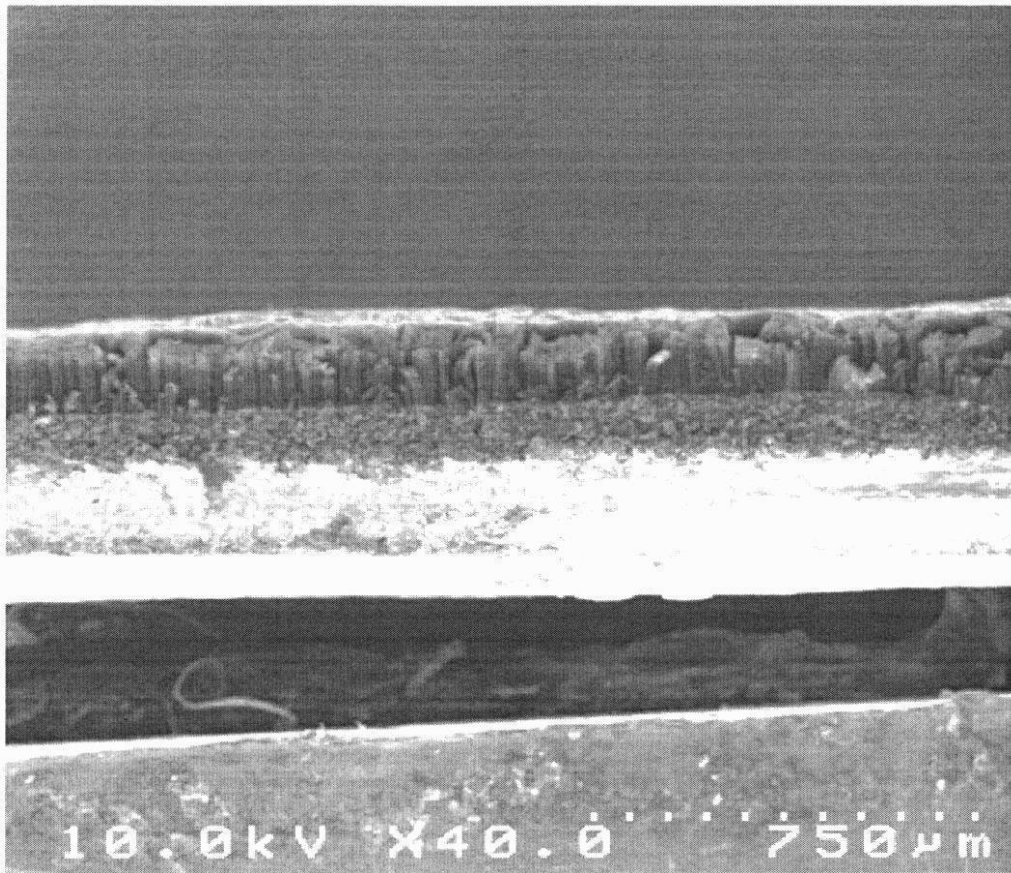
【 図 3 】



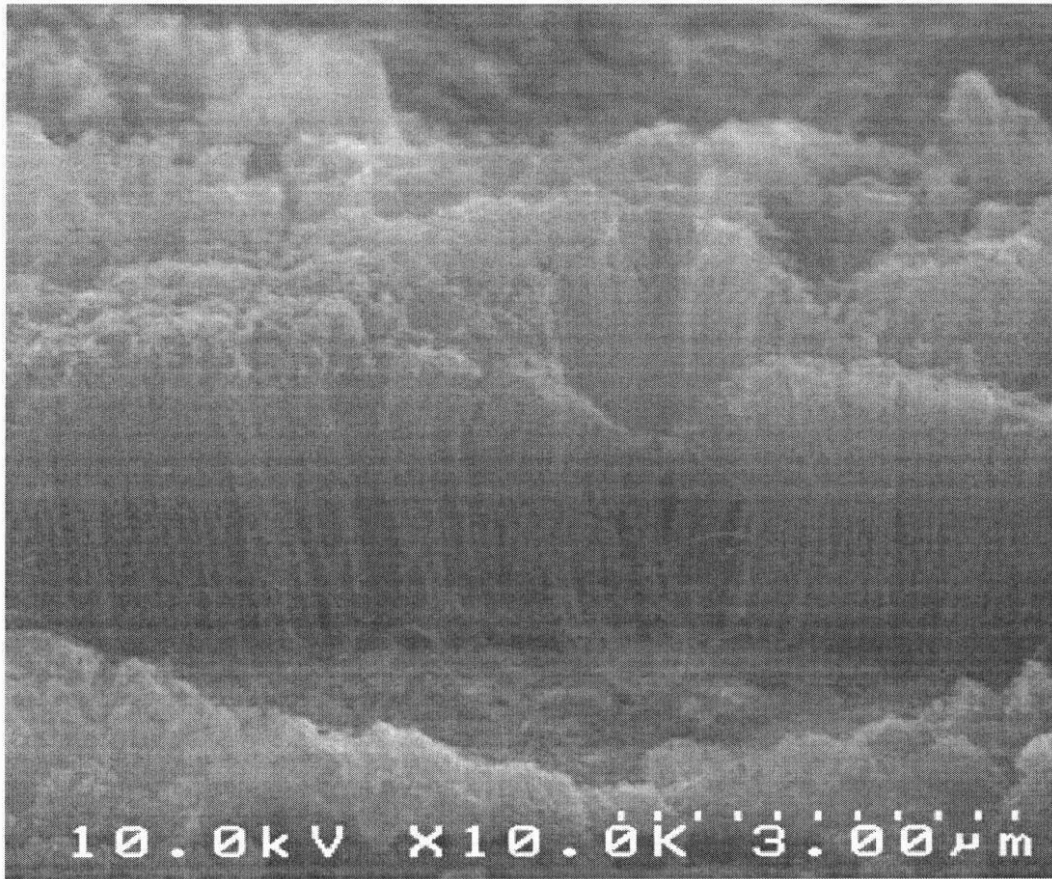
【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 6 】



フロントページの続き

(72)発明者 林 茂生

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

(72)発明者 橋本 泰宏

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

(72)発明者 川島 孝啓

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

Fターム(参考) 4G146 AA11 AA12 AB06 AB08 AC02A AC19B AC27A AC30A AD17 AD23
AD25 BA12 BA48 BB23 BC09 BC16 BC25 BC33B BC42 BC43
4G169 AA03 AA08 BB02A BB02B BC16A BC16B BC31B BC66B CB81 DA06
EA08 EB15X EB15Y EC28 FA04 FA05 FB02 FB29 FB44