

# カーボンナノチューブの大面積、低温作成と その電気二重層キャパシタへの応用

庄 善之\*<sup>1</sup>

## Growth of Carbon Nanotube at Large Area and Low Temperature and Application to Electrical Double Layer Capacitor

by

Yoshiyuki SHOW\*<sup>1</sup>  
(received & accepted)

### Abstract

A carbon nanotube (CNT) was deposited by the triode type plasma chemical vapor deposition method. This CVD equipment achieves growing of the CNT at the low temperature of 550°C and in a large area. Moreover, the CNT was applied as a conductive material in the electrical double layer capacitor (EDLC). The addition of the CNT into the polarized electrodes of the EDLC decreased its series resistance.

**Keywords:** Carbon nanotube Electrical double layer capacitor, Series resistance

### 1. はじめに

カーボンナノチューブ(CNT)は、高いアスペクト比と電気伝導性を有していることから導電材としての応用が期待されている。本論文では、三極型高周波プラズマ化学的気相合成(CVD)法を用いた低温かつ大面積でのCNTの作製について報告する。さらに、CNTを電気二重層キャパシタの導電材として応用し、その直列抵抗成分を減少させた結果についても紹介する。

### 2. カーボンナノチューブの低温作成技術

#### 2.1 研究目的

カーボンナノチューブ(CNT)は、ナノテクノロジー材料として、エネルギー分野等での応用が期待されている<sup>(1-5)</sup>。しかしながらこれまで、CNTを大面積に、低温で、安価に作成する技術がなく、その産業応用があまり行われていなかった。本研究は、CNTを500°C台の低温で、大面積に作成するために三極型高周波プラズマCVD装置を開発し、CNTの産業応用技術を創生することを目的とする。

#### 2.2 三極型高周波プラズマCVD装置

Figure 1に本研究で開発した三極型高周波プラズマCVD装置の模式図を示す。本装置は、並行平板型高周波プラズマCVD装置にグリッド電極を加えた構造である。このグリッド電極を用いることによって、無定形炭素をほとんど含まない高純度のカーボンナノチューブ(CNT)が作成可能となる。また、従来法ではCNT作成に800°C程度の温度が必要であったが、本研究で開発した技術では500°C台の低温でCNTが作成可能である。そ

のため、従来困難であったガラス基板上へのCNT作成が可能である。また、本技術は、原料ガス(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)の励起に高周波プラズマを用いている。高周波プラズマは、産業界で広く使われている技術であり、本研究で開発したCNT低温作成技術と既存のプラズマ形成技術を融合させることによって、容易にCNTの大面積合成が可能となる。本研究では、直径2インチ(約5cm)のSi基板上にCNTを均一に作成することに成功している。本方法は、マイクロ波プラズマCVD等の従来法に比べて、広い面積にCNTを作成可能である

Figure 2に、本技術を用いて作成したCNTの走査型電子顕微鏡(SEM)写真を示す。CNTは基板に対し垂直に配向し、その長

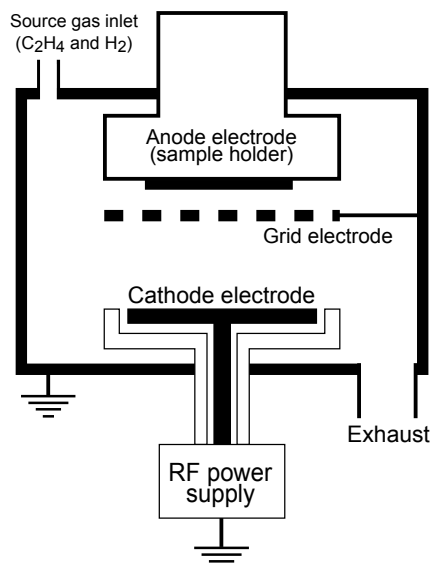


Figure 1 Schematic diagram of triode type plasma CVD equipment

\*1 工学部 電気電子工学科 准教授・博士(工学)

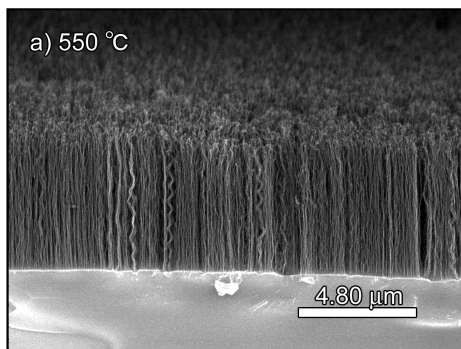


Figure 2. Cross-section SEM image of CNT



Figure 3 selectively grown CNT on glass substrate.

さは  $5\mu\text{m}$  程度であった。また、CNT 表面には煤等の不純物炭素成分がほとんど存在しなかった。透過型電子顕微鏡(TEM)では、CNTの直径は10から15nm程度であることを確認している。

### 2.3 カーボンナノチューブの選択成長技術

本技術では、CNTの作成に用いる金属触媒薄膜を基板上的特定の領域に用意することで、CNTを任意の場所に選択的に作成することが可能である。

Figure 3に2インチガラス基板に選択的にCNTを作成した試料の写真を示す。ガラス基板上的黒色の領域がCNTであり、東海大学のシンボルマークであるTウェーブが描かれている。

本技術で作成した試料では、CNTの領域以外の場所には、アモルファスカーボン等の炭素膜が形成されていない。一般的なCVD装置でCNTの選択成長を行った場合、CNTが形成されている以外の領域には、アモルファスカーボン膜が形成される。本技術では、並行平板型高周波プラズマCVD装置にグリット電極を用いることで、アモルファスカーボン膜が形成されず、選択性の高いCNTの成長が可能である。

### 2.4 今後の予定

本研究で開発した技術は、CNTをガラス等の安価な基板に大面积で作成することが可能であり、CNTを用いた製品開発を行う上での基盤技術となる。今後は、本技術で作成したCNTの応用開発を進める。現在、研究を進めているCNTの応用を以下に示す。

1. 燃料電池用捕集電極
2. 電気二重層キャパシタ
3. 電界電子放出型ディスプレイ用微小電子源

## 3. カーボンナノチューブを用いた電気二重層キャパシタの開発

### 3.1 研究目的

電気化学現象によって蓄電を行う電気二重層キャパシタは、リチウムイオンバッテリー等の二次電池に代わる次世代の蓄電システムとして、期待されている<sup>6,7)</sup>。電気二重層キャパシタの特徴は、急速な充放電が可能であり、サイクル寿命が長い点である。このことから、電気自動車の二次電源として最適である。特に、車の制動時に発生する回生電力を効率良く蓄電可能であることから、電気二重層キャパシタは電気自動車の燃費向上に寄与する。

電気二重層キャパシタに、大電力を急速に充放電させるためには、その直列抵抗成分の値を下げる必要がある。本研究では、電気二重層キャパシタの直列抵抗成分をCNTを用いることで減少させることを目的とする。

### 3.2 電気二重層キャパシタの直列抵抗成分

電気二重層キャパシタの等価回路は、キャパシタ(コンデンサー)成分に加え、直列および並列抵抗成分によって表すことが出来る。Figure4にその等価回路を示す。

この等価回路でキャパシタ成分(C)は、電気二重層キャパシタの静電容量を示す。並列抵抗成分( $R_p$ )は、電気二重層キャパシタの自己放電特性を決定する。本抵抗成分が低い場合、キャパシタ成分に蓄えられた電荷が並列抵抗成分によって消費され、自己放電の大きい電気二重層キャパシタとなる。

直列抵抗成分( $R_s$ )は、電気二重層キャパシタの充放電時のエネルギー損失を決定する因子である。その理由は、キャパシタ成分への充放電は、直列抵抗成分を流れた電流によって行われるためである。すなわち、直列抵抗成分が高い場合、充放電時に直列抵抗成分によってエネルギーが消費され、蓄電効率が低下する。

直列抵抗成分に消費される電力は、充放電時の電流をIとした場合  $P=I^2R_s$  で表される。電気二重層キャパシタの特徴は、急速充放電が可能な点であり、このことは充放電時の電流Iが高いことを示している。大電流で充放電を行った場合、直列抵抗成分によって消費される電力は、電流の2乗に比例して大きくなる。

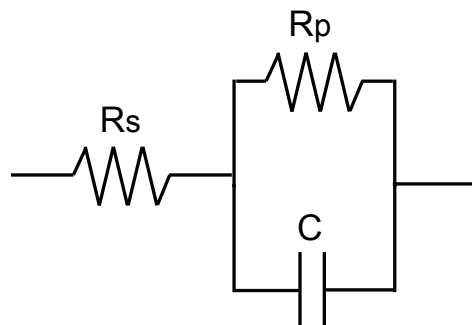


Figure 4 Equivalent electric circuit of electrical double layer capacitor.  $R_s$  series resistance,  $R_p$  parallel resistance, C capacitance

以上のことから、電気二重層キャパシタを燃料電池車等の急速充放電を必要とする用途に使用する場合、その直列抵抗成分を減少させることが、エネルギー効率の高い電力貯蔵システム構築の上で重要である。

### 3.3 CNT を用いた電気二重層キャパシタ

電気二重層キャパシタの電荷を蓄えるために用いる電極は分極電極と呼ばれる。この分極電極は、活性炭を主材料として作製される。しかしながら、活性炭のみを分極電極の材料として作製した電気二重層キャパシタは、その直列抵抗成分が高いため、充放電時のエネルギー損失が大きいという問題がある。直列抵抗成分を低減させるため、一般的に、活性炭に1割程度のアセチレンブラックなどの導電剤を添加して、分極電極を作製する。本研究では、導電剤としてアセチレンブラックに代わり、カーボンナノチューブ(CNT)を用いた。CNTは、導電性が高く、化学的に安定な物質である<sup>9)</sup>。このことから、CNTを導電剤として分極電極に添加することで、直列抵抗成分の低い電気二重層キャパシタの作製が可能である。

本研究では、総重量が60mgの分極電極を作製し、それを用いた2032型ボタン電池サイズの電気二重層キャパシタを作製した(Figure 5参照)。分極電極の主成分は活性炭である。その分極電極に導電剤としてCNTを最大10mg添加した。また、比較のため、アセチレンブラックを添加した電気二重層キャパシタを作製した。本研究で作製した分極電極の厚さは約1mmである。

Figure 6にCNTを添加して作製した電気二重層キャパシタの静電容量および直列抵抗成分の値を示す。CNTおよびアセチレンブラックを添加して作製した電気二重層キャパシタの静電容量は、共に2.5F程度であった。本研究では、60mgの分極電極を2枚用いて電気二重層キャパシタを作製することから、分極電極の重量当たりの静電容量は20F/gとなった。また、それぞれの導電剤の添加量に対する静電容量の依存性は得られなかった。

CNTおよびアセチレンブラックの添加を行わずに作製した電気二重層キャパシタの直列抵抗成分は、45Ωの高い値であった。CNTを添加した場合、その添加量の増加と共に直列抵抗成分は減少した。10mgのCNTを添加した電気二重層キャパシタの直列抵抗成分は2.5Ωの低い値であった。また、CNTを添加した場合に得られる直列抵抗成分は、アセチレンブラックを添加

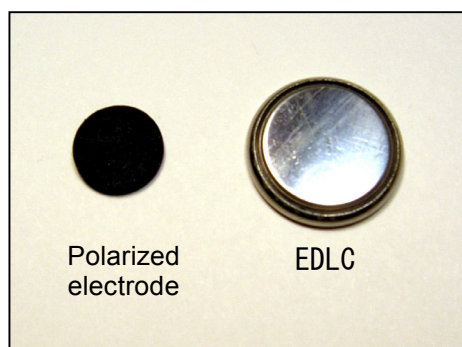


Figure 5 Photograph of polarized electrode and electrical double layer capacitor (EDLC)

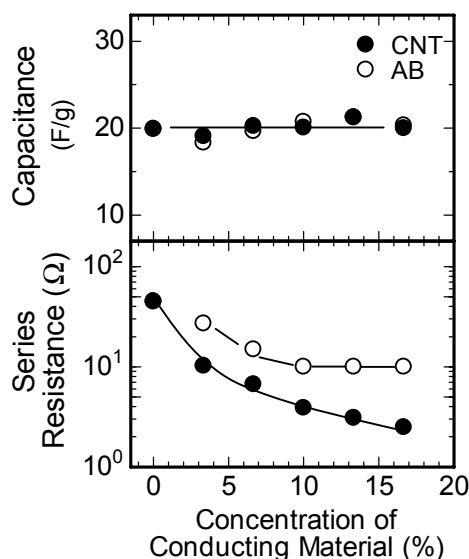


Figure 6 dependence of concentration of conducting materials on capacitance and series resistance of EDLC. CNT: carbon nanotube, AC: acetylene black

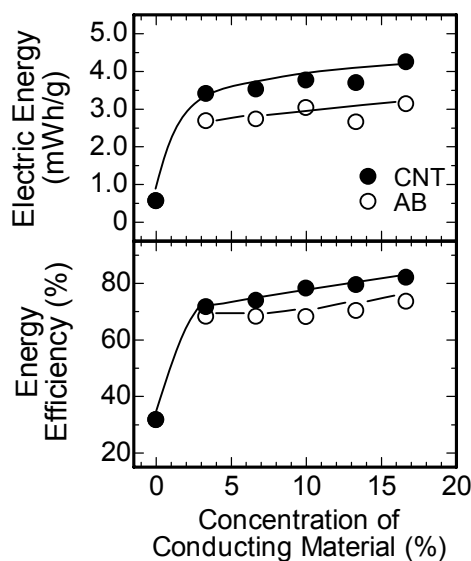


Figure 7 dependence of concentration of conducting materials on electrical energy and energy efficiency of EDLC. CNT: carbon nanotube, AC: acetylene black

したそれに比べて、4分の1程度の低い値であった。このことから、CNTの導電剤としての添加は、一般的に用いられている。

アセチレンブラックの添加に比べ、直列抵抗成分の低い電気二重層キャパシタの作製が可能であることが分かる。Figure 7にCNTを添加して作製した電気二重層キャパシタの放電電力量および充放電効率を示す。放電電力量は、放電電流5mAで電圧1.1Vから0.2Vまでの放電を行った場合に得られた電力量を示した。CNTおよびアセチレンブラックを添加せずに作製した電気二重層キャパシタからは、0.5mWh/gの電力量のみが得られた。CNTを分極電極に添加した場合、その電気二重層キャパシタが

## 謝辞

ら 3.5mWh/g 以上の電力量が得られた。また，CNT の添加量を 20%まで増加させることによって，放電可能な電力量が増加することが確認された。さらに，CNT を添加した電気二重層キャパシタは，アセチレンブラックを添加した場合に比べ，高い電力量が得られることが分かった。

CNT を添加していない電気二重層キャパシタの充放電効率は，32%の低い値であった。CNT の添加を行うと，充放電効率は 72%に増加し，CNT 添加量の増加と共に充放電効率の向上も確認された。CNT を 20%添加した場合は，その充放電効率は 82%であった。このことから，CNT を分極電極に添加することで，電気二重層キャパシタの直列抵抗成分を減少させることが可能になり，その結果，蓄電可能な電気量および充放電効率が向上することが分かった。

### 3.4 今後の予定

本研究によって，電気二重層キャパシタ用導電剤として CNT が有望であることが分かった。しかし，本研究で作製した電気二重層キャパシタの直列抵抗成分は 2.5Ωと電力貯蔵用としては依然高い値である。これは，作製した分極電極の形状が 1mm 程度と厚いためである。今後は，分極電極を薄型化し，直列抵抗成分の値を減少させる。CNT の導電剤としての添加および電極形状の最適化によって，大電流での充放電が可能な電気二重層キャパシタを実現する。

CNT の TEM に協力していただいた東海大学高度物性評価室室長 宮本泰男 氏に感謝する。本研究は，2006 年度学部等研究教育補助金，財団法人神奈川科学技術アカデミー「都市エリア産学官連携促進事業」および学校法人東海大学 総合研究機構 研究奨励補助金，東海大学連合後援会の援助を得て行われた。

### 参考文献

- 1) A.C.Dillon, K.M.Jones, T.A.Bekkedahl, C.H.Kiang, D.S.Bethune and M.J.Heben, *Nature* 386(1997)377
- 2) C. Liu, A.J. Bard, F. Wudl, I. Weits, J.R. Heath, *Electrochem. Solid-State Lett.* 11 (1999) 577.
- 3) S. Shiraiishi, H. Kurihara, K. Okabe, D. Hulicova, A. Oya, *Electrochem. Commun.* 4 (2002) 593.
- 4) Ch. Emmenegger, Ph. Mauron, P. Sudan, P. Wenger, V. Hermann, R.Gallay, A. Zuttel, *J. Power Sources* 124 (2003) 231.
- 5) A.G. Pandolfo, A.F. Hollenkamp, *J. Power Sources* 157 (2006) 11.
- 6) H.I. Becker, *U.S. Pat.* 2 (800) (1957) 616.
- 7) A. Nishino, *J. Power Sources* 60 (1996) 137.
- 8) K. Naoi, K. Machida, *Kinzoku* 74 (2004) 1299 (in Japanese).
- 9) T.W. Ebbesen, H.J. Lezec, H. Hiura, J.W. Bennett, H.F. Ghaemi, T. Thio, *Nature* 382 (1996) 54.