

【公開版】

平成29年度
戦略的基盤技術高度化・連携支援事業
戦略的基盤技術高度化支援事業

「ナノカーボンファイバーを用いた電気自動車用キャパシタ電極の
開発」

研究開発成果等報告書

平成30年3月

担当局 近畿経済産業局
補助事業者 公益財団法人滋賀県産業支援プラザ

目 次

第1章 研究開発の概要	1
1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標	1
1-1-1 研究開発の背景	1
1-1-2 研究目的および目標	1
1-1-3 目的及び目標に対しての実施結果	6
1-2 研究体制	7
1-3 成果概要	11
1-4 当該研究開発の連絡窓口	13
第2章 本論	14
【1】 ナノファイバーの形状制御技術と量産技術の確立	14
【1-1】 ノズル形状と吐出条件の最適化によるナノファイバーの 形状制御手法の確立	14
【1-2】 ナノファイバーの生産性の向上と生産コストの低減	21
【2】 ナノファイバーの炭化技術と量産技術の確立	24
【2-1】 マイクロ波加熱併用熱処理法によるナノカーボンファイバー 作製技術の確立	24
【2-2】 ナノカーボンファイバーの生産性の向上と生産コストの低減	44
【3】 電極スラリーの作製とネットワーク型電極を有するキャパシタの作製と評価	46
【3-1】 電極スラリーの成分調整と塗布技術の確立	46
【3-2】 コインセル型キャパシタの試作と性能評価	59
【3-3】 自動車用キャパシタの試作と性能評価	69
第3章 全体総括	77
3-1 研究開発総括評価	77
3-2 事業展開に向けて	77

第1章 研究開発の概要

1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標

1-1-1 研究開発の背景

環境やエネルギー問題への対応から自動車を始めとする内燃機関(エンジン等)で駆動する移動体は、モーターを電池、燃料電池で駆動する電気自動車型移動体への転換が進展している。この新しい駆動方式では、移動体の加速(モーターの回転数)はモーターに供給される電池からの電力で決定される。

電池性能が十分とは言えない現状では、瞬間的に加速を得る事が難しく、エンジンで容易に実現できた柔軟で瞬間的な加速を得る事が出来ない。これを解決するには、より大容量の電池を搭載する(電池コストが高く、搭載重量が増加し現実的でない)か、何らかの手段で瞬間的に電力を供給できるシステムを搭載する。のいずれかしかない。現在 後者のよる解決の有望な候補として「電気自動車用大容量キャパシタ」を搭載する案が有望視されている。キャパシタは電気を蓄える事ができる電子部品であり、この部品をモーターに接続する事で必要なときに電池の電力にプラスアルファして電力を供給でき、瞬発的な加速を得る事が出来る。ここで自動車業界からの希望を満たすだけの容量が大きく充放電特性の良い電気自動車用キャパシタが実用化されていないことが課題となっている。この問題解決には、キャパシタの電極材料の性能向上が最も効果的と目されているが 未だ優れた電極材料が実用化されていない。

1-1-2 研究目的および目標

そこで本研究開発では、「ナノカーボンファイバー」と呼ぶ新しい炭素ナノ材料を開発し、「キャパシタ(電気を蓄えることができる電子部品)」に必要な電極材料を開発することを主目的としている。このキャパシタ電極の開発が成功裏に進めば、成果を「電気自動車用大容量キャパシタ」に応用し、電気自動車の加速性能を飛躍的に向上させることができると期待される。

電気自動車に不足する加速力を改善するため、瞬時に電気を供給できるキャパシタを業界は必要としている。こうしたキャパシタには内部抵抗の低い電極が不可欠である。

本研究では、京都工芸繊維大学のシーズであるコットンキャンディ法によるナノファイバー(NF)作製技術と、(株)大木工芸が特許を有すマイクロ波併用熱処理法による炭

【公開版】

化技術を融合して、新しい炭素素材であるナノカーボンファイバー（NCF）を開発する。このNCFを用いて、キャパシタ内部に新たに「ネットワーク電極」と呼ぶ低抵抗な電極構造の構築を提案し、その有用性を検証し、実用化する。

研究開発（１）ナノファイバーの形状制御技術と量産技術の確立

（１）－１：ノズル形状と吐出条件の最適化によるナノファイバーの形状制御手法の確立

ナノファイバーは、コットンキャンディ法を用いて、溶媒中に溶解させたポリアクリロニトリル（PAN）を特殊なノズルから加圧・吐出させたのち、エアーを噴射しながら水やミスト中に放出することで製造を行う。

本研究開発ではナノファイバーの形状を制御する主なパラメーターとして、(A)ノズル形状、(B)吐出条件、(C)捕集条件を変えることで、キャパシタ作製に適したナノファイバー作製条件を決定する。ナノファイバー用押出装置の改善・量産性改善のために理論解析技術の高度化を図り、解析ソフトを用いてナノファイバー作製プロセスのメカニズムを理論解析し装置の最終形状を決定する。

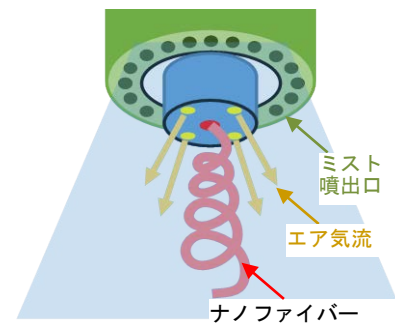


図 1.1：コットンキャンディ法の概要

上記の研究開発を通して研究開発目標である

- ① ナノファイバーの形状制御（直径：100nm 以下、長さ：100 μm 以上、断面形状：丸形・平型など）を達成する。

（１）－２：ナノファイバーの生産性の向上と生産コストの低減

サブテーマ（１）－１で得たナノファイバー作製のためのノウハウ、量産に適したノズル形状および吐出方法の開発で検討してきたノズルの設計ノウハウを反映させて、多口ノズルを有し連続生産の検討が可能な量産性検討用のプロト機的设计・製作を行い、実際に製作されたプロト機（ナノファイバー用押出装置）で想定される吐出状態が実現できているかの確認を行う。

上記の研究開発を通して下図のように多口ノズルを多連化することでテーマ（１）－２の研究開発目標である

① 産性の向上（目標：5g 以上／時間、現状：0.5g／時間）

② 生産コストの低減（目標：3000 円／kg）

を達成できる装置を設計する。

研究開発（２）ナノファイバーの炭化技術と量産技術の確立

（２）－１：マイクロ波加熱併用熱処理法によるナノカーボンファイバー製作技術の確立

（株）大木工藝が特許を有すマイクロ波加熱併用熱処理法の優れた点は、図 1.2 に示すように、ヒーターによる外部からの加熱とマイクロ波による内部からの加熱を同時に実施できることにある。その結果、通常のヒーター加熱（外部熱源による加熱）に比べ、サンプル内外の加熱ムラを抑制しながら急速加熱を実施できる。ナノカーボンファイバー（NCF）の作製においては、十分に炭化して導電性を高めるだけでなく、炭化処理中に樹脂でできたナノファイバーの形状が熱変形しないようにする必要がある。そこでこのマイクロ波加熱併用熱処理法のナノファイバーの炭化処理における有用性の確認を行い、熱変形や融着のないナノカーボンファイバーの製造に適する最適な熱処理条件を確立する。

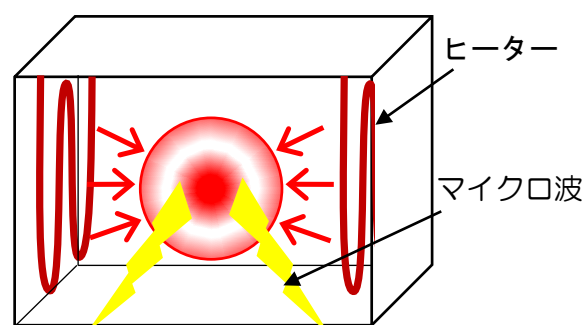


図 1.2：マイクロ波加熱併用熱処理法の概要図

上記の研究開発を通して研究開発目標である

① 炭化処理の最適化（炭化率：95%以上、重量減少：60%以下）

② 形状変化の防止（線収縮率 30%以内、断面形状の保持）

を達成する。

（２）－２：ナノカーボンファイバーの生産性の向上と生産コストの低減

量産に向けて NCF の作製量のスケールアップを行うためには、下記のような検討、確認が必要となる。

1) 安定した生産ができるための熱処理方法（熱処理方式、温度プロファイル等の条件）の確立

2) 事業化対応特性（規模、生産量、維持費用等）を想定した実用規模装置の設計、検討

3) 多量にナノカーボンファイバー（NCF）を製作した場合のNCFの仕様・特性の安定

性の確認

上記の研究開発を通して研究開発目標である

① 高収率な処理方法の確立（収率：90%以上）

を達成する。

研究開発（３）電極スラリーの作製とネットワーク電極を有するキャパシタの作製と評価

（３）－１：電極スラリーの成分調整と塗布技術の確立

電極シートは、ナノカーボンファイバーと電極材料である活性炭、バインダ、溶媒などを混練したスラリーを集電体であるアルミ箔に塗布することで作製できる。

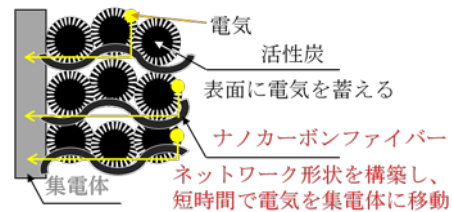


図 1.3 ネットワーク電極

スラリーの調合及び塗布技術の確立においては、

NCF を分散させた電極スラリーやシートの作製において、研究開発目標である電極スラリー成分の最適化と塗布技術の確立（電極厚み：50 μm 以下）を行う。

（３）－２：コインセル型キャパシタの試作と性能評価

ネットワーク型電極がキャパシタの内部抵抗を低減する効果を有するかどうかについては、実際にキャパシタを作製し評価することが望ましい。しかし実際の自動車用大容量キャパシタを作製して評価するには、大掛かりな専用装置を多数必要とするため現実的ではない。そこで、コインセル型キャパシタと呼ばれる小型のキャパシタを試作・測定することで、実際に狙い通り内部抵抗が低減しているかどうかを評価し、短時間での充放電性能に優れたキャパシタの製造方法を確立することを目指す。

確立したキャパシタ作製ノウハウを活用して、NCF の径や添加量、添加方法など様々なパラメーターを変えたキャパシタを作製し、キャパシタ特性の評価を行い、研究目標である内部抵抗 0.1m Ω 以下の小容量キャパシタの開発を行う。

（３）－３：自動車用大容量キャパシタの試作と性能評価

目標とする自動車用途を想定し、スケールアップした大容量のキャパシタを試作し、評価を行う。なお、試作・評価については、自動車用電子部品を広く実用化し、キャパシタにつ

【公開版】

いて多くの知見を有するアドバイザー（TOCキャパシタ株）の量産工場で実習。指導を受けて製造技術のポイントを会得する。

なお、キャパシタの製作の検討および試作については電池の製造設備メーカーの設備を持つレンタルラボでスラリー作製，塗工等一連の製造技術を実行し実容積ラミネートキャパシタを作製する。

上記の研究開発を通して研究開発目標である

- ①大容量キャパシタの作製と性能評価（容量 C ：10,000F 以上、内部抵抗 r ：0.05mΩ 以下、放電時間 t ：0.5 秒以下）を達成する。

各研究開発の内容・目標と共同体各機関の役割との関係を以下にまとめる。

ナノファイバー

研究開発(1)：ナノファイバーの形状制御技術と量産技術の確立（コットンキャンディ法）

ナノファイバーの試作

研究開発（1）－1：
ノズル形状と吐出条件の最適化による
ナノファイバーの形状制御手法の確立
目標：径 100nm 以下、長さ 100 μm 以上
丸形・平型などの断面形状

作製 京都工芸繊維大学

（1）－1－1：コットンキャンディ法によるナノファイバーの作製
保有技術等：特許（コットンキャンディ法）、小型ナノファイバー製造装置

評価 ㈱大木工藝、龍谷大学

（1）－1－2：ナノファイバーの形状評価
保有技術等：ナノ材料の観察・評価装置（電子顕微鏡など）

ナノファイバーの量産

研究開発（1）－2：
ナノファイバーの生産性の向上と生
産コストの低減
目標：5g 以上／時間・ノズル
(100 ノズル) 3000 円／kg

量産条件 京都工芸繊維大学

（1）－2－1：量産に適したノズル形状および吐出方法の開発
保有技術等：特許（コットンキャンディ法）、小型ナノファイバー製造装置

装置開発 ㈱大木工藝、関西オートメ機器㈱

（1）－2－2：量産機の開発
保有技術等：マイクロバブル製造装置で培った吐出技術とノズル製造技術

ナノカーボンファイバー(NCF)

研究開発(2)：ナノファイバーの炭化技術と量産技術の確立（マイクロ波加熱併用熱処理法）

NCFの試作

研究開発（2）－1：
マイクロ波加熱併用熱処理法による
NCF 作製技術の確立
目標：炭化率 95%以上、重量減 60%以上
線収縮率 30%以内、断面形状保持

作製 ㈱大木工藝

（2）－1－1：マイクロ波加熱併用熱処理法によるNCFの作製
保有技術等：特許（マイクロ波加熱併用熱処理法）、炭化技術・ノウハウ

評価 滋賀県工業技術総合センター、龍谷大学

（2）－1－2：NCFの物性評価、形状観察
保有技術等：ナノ材料の観察・評価装置（ラマン分光装置、電子顕微鏡など）

NCFの量産

研究開発（2）－2：
NCFの生産性の向上と生産コスト
の低減
目標：収率 90%以上

装置開発 ㈱大木工藝

（2）－2－1：量産装置の開発と評価
保有技術等：特許（マイクロ波加熱併用熱処理法）、炭化技術・ノウハウ

キャパシタ電極

研究開発(3)：電極スラリーの作製とネットワーク型電極を有するキャパシタの作製と評価

キャパシタ電極の作製

研究開発(3)－1：
電極スラリーの成分調整と塗布技術
の確立
目標：電極厚み 50 μm 以下

作製 (株)大木工藝

(3)－1－1：スラリーの調合および塗布技術の確立
保有技術等：独自の高表面積活性炭、集電体処理技術

評価 滋賀県工業技術総合センター

(3)－1－2：ネットワーク型電極の評価
保有技術等：ナノ材料の観察・評価装置(レーザー顕微鏡, 電子顕微鏡など)

小型キャパシタの評価

研究開発(3)－2：
コインセル型キャパシタの試作と性
能評価
目標：内部抵抗 0.1mΩ以下

試作・評価 滋賀県工業技術総合センター

(3)－2－1：コインセル型キャパシタの試作と性能評価
保有技術等：コインセル型キャパシタ作製装置および電気特性評価装置

自動車用キャパシタの試作

研究開発(3)－3：
自動車用大容量キャパシタの試作と
性能評価
目標：容量 10000F 以上、内部抵抗
0.05mΩ以下、放電時間 0.5 秒以下

試作・評価 (株)大木工藝、(T0C キャパシタ(株)、(株)村田製作所)

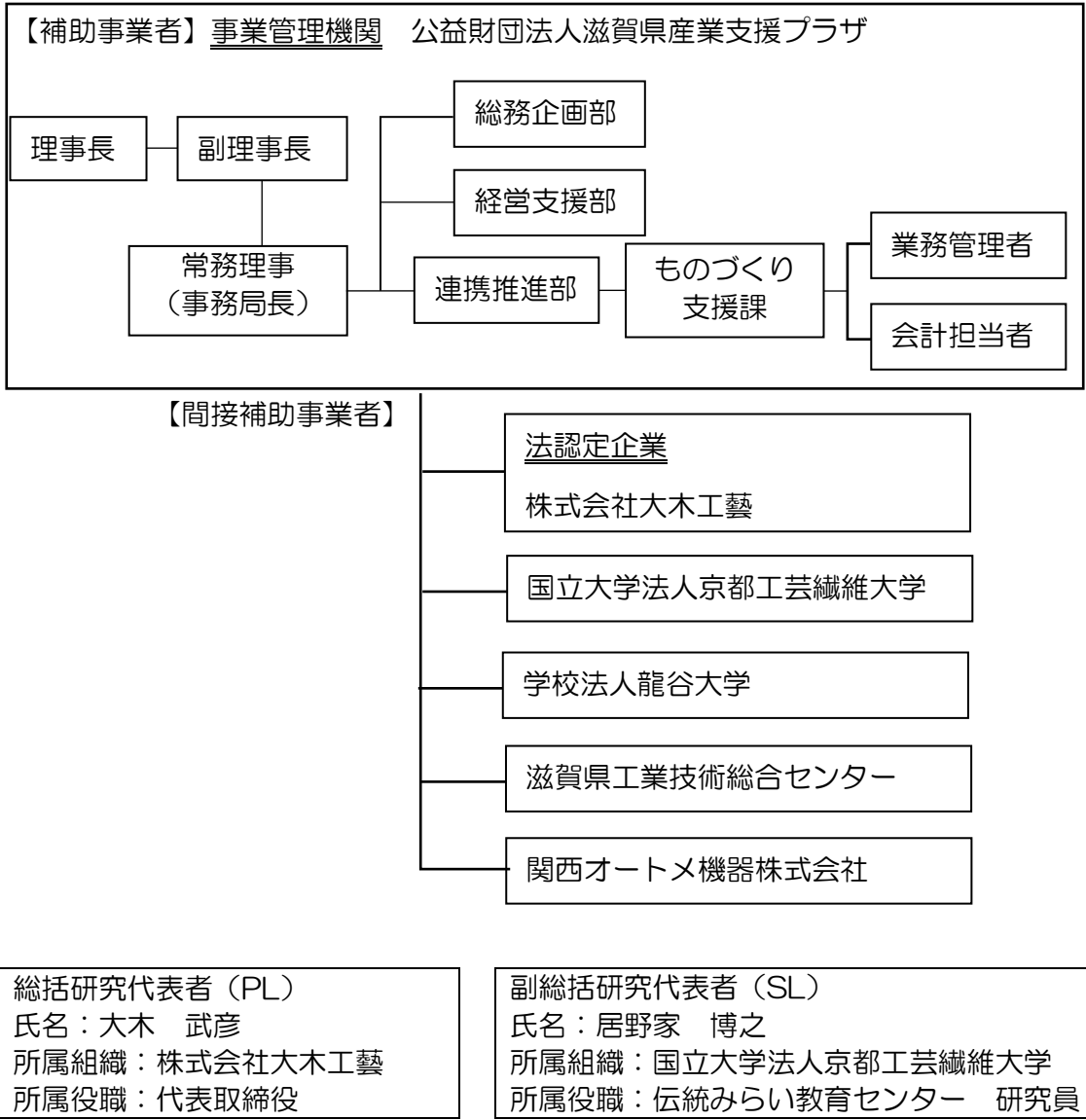
(3)－3－1：自動車用大容量キャパシタの試作、性能評価
保有技術等：大容量キャパシタの製造装置および評価装置

1－1－3 目的及び目標に対しての実施結果

本研究開発において、コットンキャンディ法による繊維径 100 μm のナノファイバー (NF) を作製する技術の確立と、作製された NF をマイクロ波併用熱処理法により炭化させナノカーボンファイバー (NCF) を作製する技術の確立を行った。さらに、この NCF を用いて、「ネットワーク電極」と呼ぶ新たなキャパシタ電極を開発し、その有用性を検証すると共に、本電極を適用したキャパシタを作製評価し電気自動車用キャパシタへの適応性を実証した。

1-2 研究体制

(1) 研究組織・管理体制



研究管理体制における各研究機関の連携関係を図 1.4 に示す。

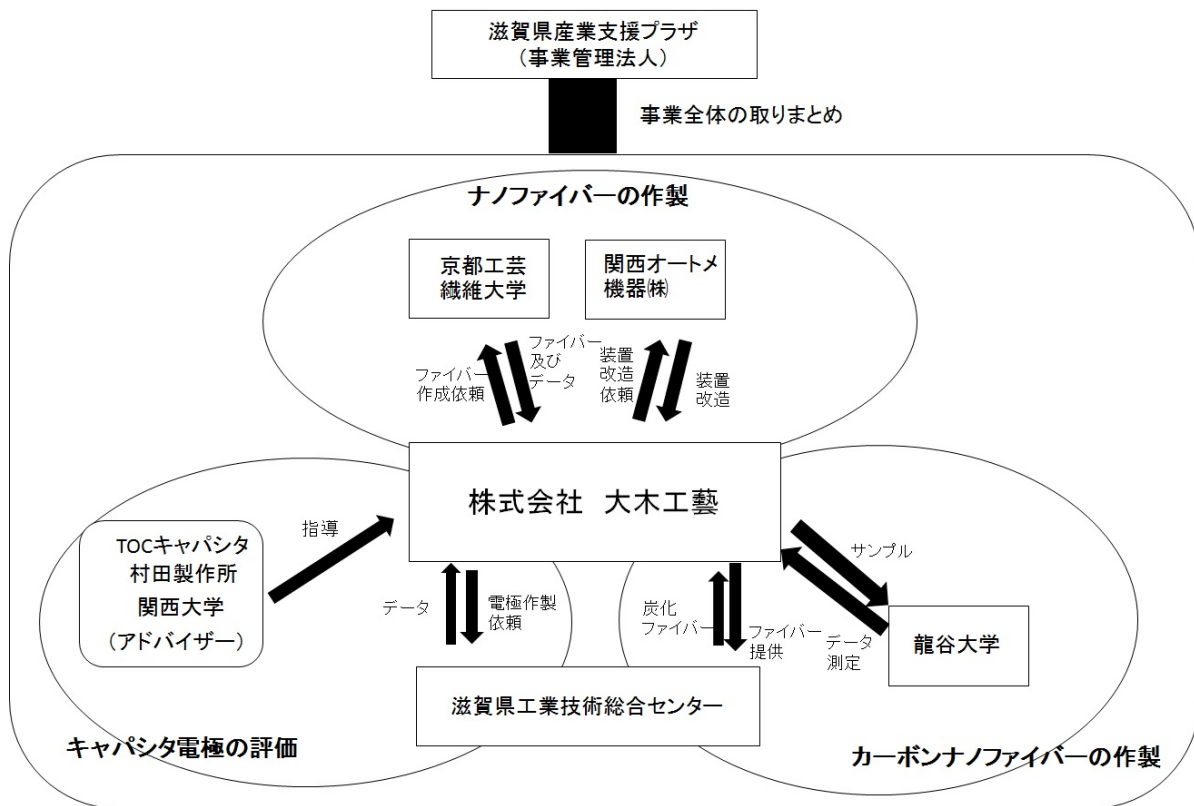


図 1.4 研究管理体制

- 研究機関（研究員）全員参加の開発会議を 1 回／月開催し、各テーマの研究、検討内容について報告、検討、進め方を確認。

研究者・協力者

① 研究者氏名

【間接補助事業者】株式会社大木工芸

氏 名	所属部署・役職	実施内容（担当テーマ）
大木 武彦(PL)	代表取締役	【1-1-2】 【1-2-2】 【2-1-1】 【2-2-1】 【3-1-1】 【3-3-1】
窪島 隆一郎	技術部長	【2-1-1】 【2-2-1】 【3-1-1】 【3-3-1】
宮島 広和	営業企画部長	【1-1-2】 【1-2-2】 【2-1-1】 【2-2-1】
田中 英二	活性炭製造工場 工場長	【1-1-2】 【2-1-1】 【2-2-1】
多田 晃浩	炭素材料研究グループ	【1-1-2】 【1-2-2】 【2-1-1】 【2-2-1】 【3-1-1】 【3-3-1】

【間接補助事業者】国立大学法人京都工芸繊維大学

氏 名	所属部署・役職	実施内容（担当テーマ）
濱田 泰以	先端ファイブ科学専攻 教授	【1-1-1】 【1-2-1】
居野家 博之(SL)	伝統みらい教育研究センター	【1-1-1】 【1-2-1】

【間接補助事業者】学校法人龍谷大学

氏 名	所属部署・役職	実施内容（担当テーマ）
青井 芳史	理工学部 物質化学科 教授	【1-1-2】 【2-1-2】

【間接補助事業者】滋賀県工業技術総合センター

氏 名	所属部署・役職	実施内容（担当テーマ）
安達 智彦	セラミック材料係 主任主査	【2-1-2】 【3-1-2】 【3-2-1】
田中 善樹	無機材料係 主査	【3-1-2】 【3-2-1】

【公開版】

【間接補助事業者】関西オートメ機器株式会社

氏 名	所属部署・役職	実施内容（担当テーマ）
今井 雅樹	環境制御部 1 課 課長	【1-2-2】

② 事業管理機関

【間接補助事業者】公益財団法人滋賀県産業支援プラザ

氏 名	所属部署・役職	実施内容
田中 勝晴	連携推進部 部長	プロジェクトの進捗把握・管理、指導業務
篠原 弘美	連携推進部 ものづくり支援課 課長	プロジェクトの進捗把握・管理、指導業務
山本 博之	連携推進部 ものづくり支援課 参与	プロジェクトの進捗把握・管理、指導業務、間接補助事業先との連絡調整業務

③ 協力者

氏 名	所属部署・役職	実施内容
石川 正司	関西大学 生命工学部 化学・物質工学科 教授	キャパシタ全般についてのアドバイス（アドバイザー）
宮本 浩	TOC キャパシタ株式会社 品質技術部長	キャパシタ特性評価 電極についてのアドバイスと市場情報（アドバイザー）
紙透 浩幸	株式会社村田製作所 野洲事業所 化学デバイス商品統括部 高機能パワーデバイス商品部 開発課 エキスパート	NCF のキャパシタ材料としての評価とアドバイス（アドバイザー）

1-3 成果概要

コットンキャンディ法による NF 作製と量産技術開発、作製された NF をマイクロ波適用の加熱方式による炭化（NCF 作製）と量産技術の開発 ネットワーク電極と称する NCF 適用のキャパシタ電極を開発 本電極を適用したキャパシタを作製評価し電気自動車用キャパシタへの適応性を実証した。

本研究は H27 年度～H29 年度の 3 年間で NF、NCF の材料作製と技術確立、NCF を適用したネットワーク電極作製とキャパシタ作製のデバイス開発を実施し短期間でキャパシタ性能までを確認できた。

各項目の研究成果の詳細は第 2 章に譲るものとするが今回の開発事業は管理機関 1、研究機関 5 機関で実施しテーマ分担、補完しながら実施した。

本研究事業の目的である事業化（企業化）を考える時 複数研究機関で推進した研究開発プロセスも事業化推進における成果と考える。

1) 研究開発テーマと成果概要

(1) ナノファイバーの形状制御技術と量産技術の確立

(1) - 1 ノズル形状と吐出条件の最適化によるナノファイバー形状制御の確立
ノズル形状、捕集方法等装置の最適化、作製プロセスのメカニズムを解析を通して開発を進めた。

形状制御技術を確認し 直径 100nm 以下、長さ 100 μ m の NF の作製を達成した。

(1) - 2 ナノファイバーの生産性の向上と生産コストの低減

生産性向上を目的とした多口ノズル設計、量産装置検討プロト機を製作・検証実験を進め目標の生産性に優れた低コスト NF 用装置を設計しその仕様をまとめた。

(2) ナノカーボンファイバーの炭化技術と量産技術の確立

(マイクロ波加熱併用熱処理法)

(2) - 1 マイクロ波加熱併用熱処理法による

ナノカーボンファイバー作製技術の確立

【公開版】

不融化处理に MET 式活性炭実験装置を用いてマイクロ波加熱併用加熱方式による炭化技術について実証を進め炭化技術の確立を計った。

炭化率95%以上、重量減60%以下、形状維持（線収縮率30%以下、断面形状維持）を達成した。

（2）－2 ナノカーボンファイバーの生産性向上と生産コストの低減

NF炭化について処理条件(処理温度、時間、プロセス等)について実験、評価を進め量産に対する課題、対策の立案 検証を重ね条件を確認した。

- ・目標である高収率処理法（収率90%以上）を確立
- ・量産装置を設計検討し 設計・仕様をまとめた。

（3）電極スラリーの作製とネットワーク型電極」を有するキャパシタの作製と評価

（3）－1 電極スラリーの成分調整と塗布技術の確立

NCF適用しネットワーク電極の最適化を検討し技術の確立を計った。その結果 電極スラリー成分の最適化と塗布技術（電極厚み 50 μm 以下）を達成した。 また 線径 500nm 級NCFでのネットワーク電極形成を観察確認しネットワーク電極の構築方法を見出す事が出来た。

（3）－2 コインセル型キャパシタの試作と性能評価

500nm 級(線径)NCF 分散電極では NCF を分散してない電極に比べ内部抵抗25%の低減効果を見出した。その他の抵抗低減効果とさらなる細径200nm 級 NCF を適用する事で目標内部抵抗 0.1m Ω の達成に見通しを付けた。

（3）－3 自動車用大容量キャパシタの試作と性能評価

目標とする自動車用途を想定したスケールアップした実容積のキャパシタを作製した。実規模キャパシタ用のスラリー作製、電極作製、積層構造キャパシタ内部素子作製、ラミネートケース作製し積層素子収納、電解液注液、して実容積（1000F 相当）を作製し実規模セル作製技術が確認できた。

前項内部抵抗 0.1m Ω (5000F)とNF分散効果による低抵抗化が明らかになった。この効果およびNCF、ネットワーク電極作製法を市場開発資料として活動しキャパシタメーカーに NCF サンプル提供、評価、実用から量産への効果的な事業化活動につなげられる。

2) 研究開発事業プロセス

- ① NFの作製 初年度より実験機による作製基礎スタート
- ② NCFの作製 実験装置検討 ⇒ 導入
- ③ 電極作製 机上検討 ⇒ 大学(アドバイザー教示)

研究開発の工程では NF作製 ⇒ NCF作製 ⇒ 電極作製となり
初年度の内容は、上記 ① ② ③ となるが参加機関(研究担当)が研究進
進状況と各テーマの課題を把握し効率よく実行すべく意思疎通を密にして進
め短期間での成果につながった。

(1) 研究機関(研究員)全員参加の開発会議を開催

1回/月 26回開催(H27・7～H30・4)

(2) 内容

- ・① ② ③の研究、検討内容について報告、検討、進め方を確認
- ・次回開催と議事録作成・配布・確認

1-4 当該研究開発の連絡窓口

【事業管理機関】

公益財団法人滋賀県産業支援プラザ

連携推進部 ものづくり支援課 参与 山本 博之

〒 520-0806 滋賀県大津市打出浜2番1号 コラボしが21内

電 話 077-511-1414 FAX 077-511-1418

E-mail h-yamamoto@shigaplaza.or.jp

【研究開発機関】

株式会社大木工藝

炭素材料研究グループ 多田 晃浩

〒 520-2114 滋賀県大津市中野三丁目4番13号

電 話 077-549-1309 FAX 077-549-1933

E-mail tada.akihiro@ohki-techino.com

第2章 本論

【1】 ナノファイバーの形状制御技術と量産技術の確立（コットンキャンディ法）

本研究課題では、コットンキャンディ法（プランジャー押出法）により作製されたナノファイバーの形状評価を特に電子顕微鏡を利用することにより行った。コットンキャンディ法の作製条件、つまり、ノズル形状、原料であるポリアクリロニトリルの濃度条件、装置のエア圧、供給量、吐出したナノファイバーの捕集条件等をそれぞれ変化させて作製したナノファイバーについて、その繊維長、繊維形状に着目し形状評価を行った。

【1-1】 ノズル形状と吐出条件の最適化によるナノファイバーの形状制御手法の確立

【1-1-1】 コットンキャンディ法によるナノファイバーの作製

（担当：京都工芸繊維大学）

【1-1-2】 ナノファイバーの形状評価

（担当：(株)大木工芸、龍谷大学）

【1-1-1】ではナノファイバーの作製を【1-1-2】では作製されたナノファイバーの評価を行っているため【1-1-1】及び【1-1-2】の説明は併せて記載を行った。

本研究課題には以下の解決すべき問題があり、順に説明する。

- ① 「コットンキャンディ法」とは
- ② ナノファイバー作製のメカニズムの解析
- ③ 従来製法（スクリュース式ナノファイバー作製装置）での課題抽出とその対応
- ④ ナノファイバーの捕集方式の影響による形状制御技術の研究
- ⑤ 各種作製条件の違いによる繊維サイズへの影響
- ⑥ 新ノズル形状&作製条件でのナノファイバー製作結果

① 「コットンキャンディ法」とは

コットンキャンディ法の工程の詳細は次の通りである。ポリアクリロニトリル（PAN）を N-メチルピロリドン（NMP）に溶解させ、その溶液を細いノズルを通して少量押し出す。押し出された溶液はエアーで引き延ばされナノファイバーを形成する。NMP は水溶性の溶媒であるために PAN と NMP の混合液を水に接触させることで、水に接触した際に

NMP が溶解し、PAN が析出するという過程を通してナノファイバー作製を行っていた。

② ナノファイバー作製のメカニズムの解析

コットンキャンディ法は新規製造方法ゆえにその製造パラメーターには不明な点が多く存在する。流路シミュレーションにより現状作製条件を想定したモデル化を行い、どのようにナノファイバーが作製されているかのメカニズムの検討を行った。シミュレーション結果はノズルの流路設計に生かされ、ノズル装置の新規設計に寄与した。

また、ハイスピードカメラを用いて噴出される樹脂を観察することによりナノファイバーの作成メカニズムについての検討を行った。ハイスピードカメラによる解析により、シミュレーションの結果の正当性の確認も行った。

③ 従来製法（スクリー式ナノファイバー作製装置）での課題抽出とその対応

従来のスクリータイプの作製機での課題の抽出を実施するとともに、新たな方式であるプランジャータイプのナノファイバー作製装置の設計・導入検討を行った。プランジャータイプのナノファイバー作製装置の導入により従来のスクリータイプのスクリー回転の脈動の影響が無くなり安定吐出が実現できた。



図 2.1.1 ナノファイバー作製装置

④ ナノファイバーの捕集方式の影響による形状制御技術の研究

湿式捕集（Wet 式捕集）方式ではナノファイバーの繊維化率が非常に低く、集積され塊となって回収されていた。この塊から繊維を分離することは困難であり非効率でもあった。致命的な欠点を克服するために抜本的に捕集方式の見直しを行い開放空間での乾式捕集方式（Dry 式捕集）を実施した。湿式捕集方式に比べ、乾式捕集方式では繊維の歩留まりの向上が確認され回収されたナノファイバーの極細化作製条件の見出しに特化することができ、研究開発の進捗に寄与した。

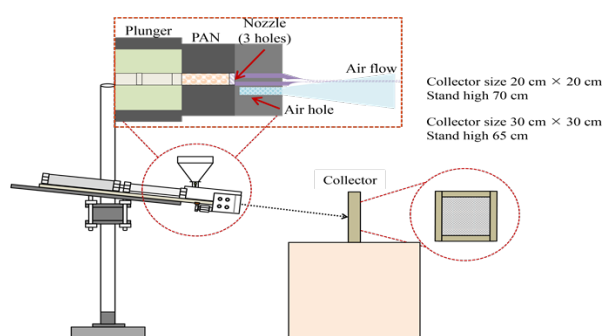
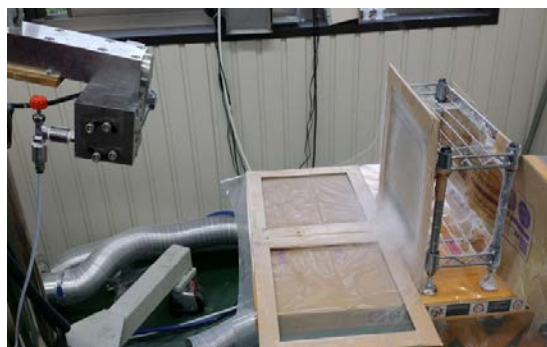


図 2.1.2 乾式捕集方式



図 2.1.3 ノズルからの樹脂吐出状態



図 2.1.4 乾式捕集方式での捕集状態

MW = 150,000 g/mol 10% (at Distance 40 cm)

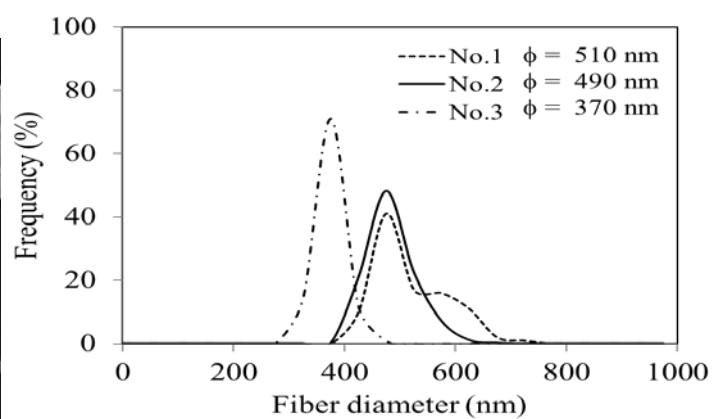


図 2.1.5 乾式捕集方式（開放空間）で捕集された NF 及び繊維径

次に、乾式捕集方式（開放空間）での捕集効果には限界があるので閉鎖空間での捕集効果の検証を行った。閉鎖空間では、吐出ナノファイバーの回収量に優れ捕集距離と連動し

て収率アップに貢献し量産性を向上することができた。



図 2.1.6 閉鎖方式ナノファイバー捕集機

⑤ 各種作製条件の違いによる繊維サイズへの影響

コットンキャンディ法の作製条件の最適化を目的に、ナノファイバーの作製条件とナノファイバーの形状の関連を明らかにした。

i) 空気圧とナノファイバーの繊維径との関係

表 1.1.1 吐出空気圧とナノファイバー繊維径との関係

吐出空気圧と作製サイズの影響					
Air pressures (MPa)	Collecting times (min)	Collecting distances (cm)	Collecting sizes (cm)	Viscosity (mPa.s)	Fiber diameter (nm)
0.1	5	40	20x20	1523.0	489
0.2	5	40	20x20	1523.0	459
0.3	5	40	20x20	1523.0	440

*Viscosity value at spindle speed of 10 rpm

空気圧が大きくなるほど繊維径が小さくなることがわかった。

ii) 捕捉時間とナノファイバーの繊維径との関係

表 1.1.2 吐出空気圧とナノファイバー繊維径の関係

捕捉時間と作製サイズの影響

Air pressures (MPa)	Collecting times (min)	Collecting distances (cm)	Collecting sizes (cm)	Viscosity (mPa.s)	Fiber diameter (nm)
0.2	1	40	20x20	1394.0	477
0.2	2	40	20x20	1394.0	475
0.2	3	40	20x20	1394.0	463
0.2	4	40	20x20	1394.0	463
0.2	5	40	20x20	1394.0	457

*Viscosity value at spindle speed of 10 rpm

捕集時間が増加するほど繊維径は小さくなることがわかった。

iii) 捕集サイズとナノファイバーの繊維径の関係を以下に示す。

表 1.1.3 捕集枠サイズとナノファイバー繊維径の関係

捕捉枠サイズと作製サイズの影響

Air pressures (MPa)	Collecting times (min)	Collecting distances (cm)	Collecting sizes (cm)	Viscosity (mPa.s)	Fiber diameter (nm)
0.2	5	40	20x20 ⁽¹⁾	1523.0	459
0.2	5	40	20x20 ⁽²⁾	1394.0	457
0.2	5	40	20x20 ⁽³⁾	1699.0	557
0.2	5	40	30x30 ⁽¹⁾	1927.3	454
0.2	5	40	30x30 ⁽²⁾	1551.0	464
0.2	5	40	30x30 ⁽³⁾	1732.0	413

*Viscosity value at spindle speed of 10 rpm

捕集する面積が大きいほど繊維径が小さくなる傾向が見られた。

以上のようにナノファイバーの形成条件の検討を行った。

しかし、形成条件を変更で目標とする 100nm のナノファイバーは得られなかった。

⑥ 新ノズル形状&作製条件でのナノファイバー製作結果

これまでの試験結果および流動解析ソフトを用いた NF 作製メカニズムの解析結果から、ノズルの吐出部の形状を見直し、新たなノズルを製作し、繊維径の変化を確認した。

その結果、繊維径の中心は 224nm であるがその中で 100nm 以下のファイバーを確認することができた。

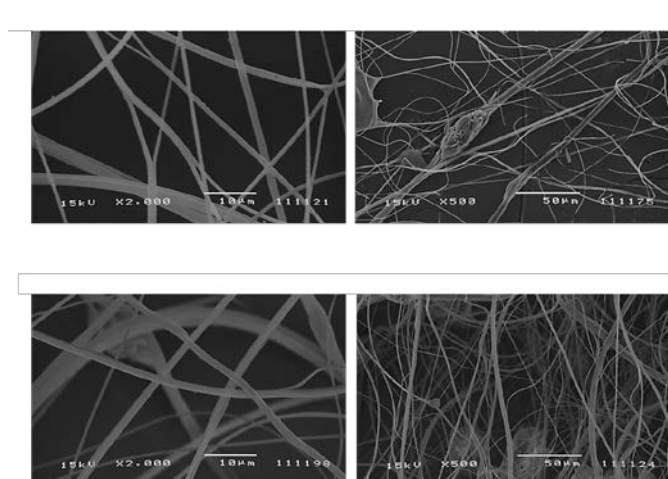


図 2.1.7 新ノズル形状で捕集された NF

また、繊維径分布を以下に示す。

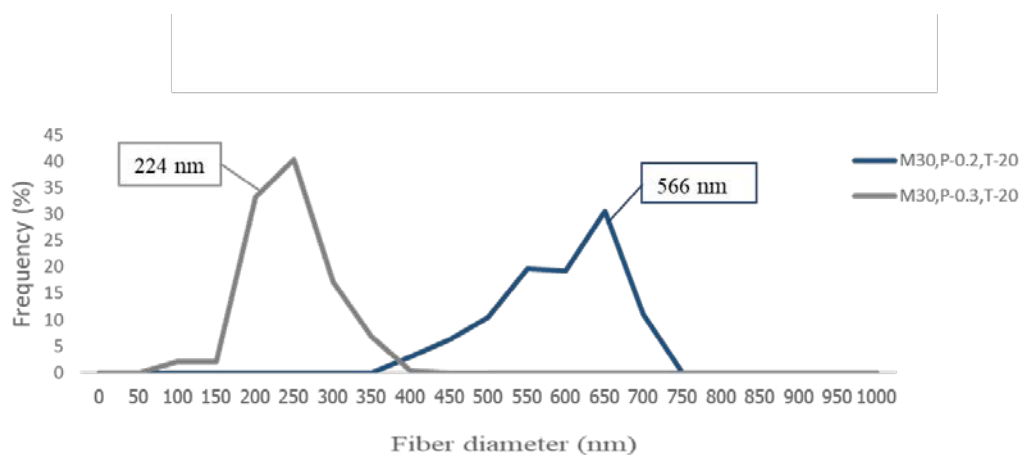


図 2.1.8 新ノズル形状で捕集された NF の繊維径

成果及びその効果確認

ナノファイバーの安定供給を目指して、ノズル形状デザインの違いによる作製結果の検証およびプロト機による作製条件の最適化を行うことでキャパシタ作製用に適したナノファイバー作製条件を決定した。

NFの作製条件に関して、材料条件（濃度等）、プランジャー押出及びプロト装置での製造条件（ノズル形状、エア圧力、材料の供給量）などそれぞれの条件で作製されたNFについて繊維長、繊維形状に着目した評価を行った結果、作製条件と繊維径の関係を明らかにし、ノズル形状が繊維径に与える影響が一番大きいことが明らかとなった。

ノズル形状を変更することにより、繊維径が最小で 100nm 以下のナノファイバーを作製できることがわかった。

上記の研究開発を通して研究開発目標である以下の内容を達成した。

①ナノファイバーの形状制御（直径：100nm 以下、長さ：100 μm 以上、断面形状：丸形・平型など）

【1－2】ナノファイバーの生産性の向上と生産コストの低減

【1－2－1】量産に適したノズル形状および吐出方法の開発

（担当：京都工芸繊維大学）

【1－1】ノズル形状と吐出条件の最適化によるナノファイバーの形状制御手法の確立で行ってきた単口ノズルの研究成果をベースに、量産に適したノズル形状として入れ子方式の多口ノズルを開発し、量産に適したノズル形状および吐出方法の検討・検証を行った。

【ノズル検証工程】

第一工程 マンドレ（吐出口加工ライン=入れ子）に R0.15 の吐出口 9 カ所加工

第二工程 9 カ所の穴径を 0.25～0.35 迄段階的に拡大しナノサイズを検証する

第三工程 良好穴径を見出しマンドレ上に 18 カ所吐出口を加工し作製量の検証をする

第四工程 最終的に適合穴サイズ及び穴数を決定し最良条件量産用ノズルを作製した

量産に適した吐出方法の開発としては、ノズル数を増やし吐出量確保ために、今まで行ってきた横方向へのナノファイバーの吐出から、微小な吐出量をコントロールでき、吐出量も確保できる新たなスパンボンド方式に対応したノズルの設計が必要なが明らかとなった。また、NF の微少な吐出量をコントロールするために、NF の吐出方式をプランジャー式からギアポンプ式に変更する必要が出てきた。

【1－2－2】量産機の開発で製作される量産性検討用プロト機（ナノファイバー用押出装置）の設計にこれらの要求仕様を反映させ、実際に製作されたプロト機に多口ノズルを搭載した状態で平均φ200ナノサイズ以下のナノファイバーを作製できることを確認した。

これにより、ナノファイバー作製の研究開発のステージをファイバー径 100nm 以下のナノファイバーを作ることから、安定した形状のファイバーをより効率良く、より多く作ることができるかを検討するステージに高めることができた。

【1-2-2】量産機の開発

(担当：関西オートメ機器(株)、(株)大木工芸)

【1-1-1】コットンキャンディ法によるナノファイバーの作製 及び 【1-2-1】量産に適したノズル形状および吐出方法の開発で検討してきた量産性検討用のプロト機を設計する上での必要な仕様をベースに、連続生産の検討が可能なプロト機を設計・製作し、完成したプロト機を用いて目標とするサイズのナノカーボンの製作が可能なことを確認した。

1) 量産性検討用プロト機（ナノファイバー用押出装置）製作に対する要求仕様

ナノファイバー用押出装置への主な要求仕様を以下に示す。

- ① スパンボンド（垂直吐出）方式に対応が可能なこと
- ② 吐出方式はギアポンプ式へ変更する
- ③ ナノファイバー作製装置、捕集装置、エアー制御機器を一体化した構造とする
- ④ 取り付けるノズルの構造はプランジャー押出装置（H27 年製作）と共通とする
- ⑤ 多数ノズルの搭載が可能であること（多連ノズル構造の採用）。

（吐出量の確保が可能な設計仕様とし、搭載ノズルは最大8連まで可能とする）

2) 量産性検討用プロト機でのナノファイバー作製状態の確認

ナノファイバーの安定供給を目指して、ノズル形状デザインの違いによる作製結果検証およびプロト機による作製条件の最適化を行うことでキャパシタ作製に適したナノファイバー作製条件を決定した。量産性検討用のプロト機（ナノファイバー用押出装置）での最終確認を行った結果、プロト機でも平均 ϕ 200ナノサイズ以下のナノファイバーを作製できることがわかった。



図 2.1.9 ナノファイバー用押出装置



図 2.1.10 ナノファイバーノズル（本体）

3) 量産性（開発目標）の確認

テーマ【1-1】で行ったナノファイバーの作製条件検討及びプロト機での使用課題の抽出より最終的に量産に適したナノファイバー縦型量産装置の設計を行った。

量産性検討用のプロト機（ナノファイバー用押出装置）での最終確認を行った結果、プロト機でも平均φ200ナノサイズ以下のナノファイバーを作製できることがわかった。しかし繊維径が微細化したことにより捕集量が減少し多連ノズルにて量産対応を図ることとした。

上記の研究開発を通して、多口ノズルを多連化することでテーマ【1-2】の研究開発目標である

- ① 生産性の向上（目標：5g 以上／時間、現状：0.5g／時間）
- ② 量産コストの低減（目標：3000 円／kg）

を達成するノズル形状及び量産機の仕様を確認した。

吐出量確保のための多連式ノズル方式採用。ノズル8連にて目標の5 g /時間が達成される見込みとなった。

以上をもとに目標の達成状況を以下に示す。

表 2.1.4 目標達成状況

テーマ実施内容	目標値	結果	評価
(1)-1 ノズル形状と吐出条件の最適化によるナノファイバーの形状制御手法の確立	ファイバー径 100nm 以下	入れ子方式の多口ノズルにて繊維径 100nm 以下の繊維が得られた。	○
	ファイバー長さ 100μm 以上	100μm 以上の長さを持つ繊維が確認できた。	○
	極細線形 NF の性能評価	キャパシタ特性観察	○
(1)-2 ナノファイバーの生産性の向上と生産コストの低減	5g 以上/時間・ノズル	量産性検討用のプロト機による量産性の確認；済次世代ノズルデザイン検討；済	○
	量産機の開発へのフィードバック	量産装置の仕様決定 縦型方式設計監修	○

【2】ナノファイバーの炭化技術と量産技術の確立（マイクロ波加熱併用熱処理技術）

【2-1】マイクロ波加熱併用熱処理法によるナノカーボンファイバー作製技術の確立

【2-1-1】マイクロ波加熱併用熱処理法によるナノカーボンファイバーの作製

（担当：㈱大木工芸）

【2-1-2】ナノカーボンファイバーの物性評価、形状観察

（担当：滋賀県工業技術総合センター、龍谷大学）

【2-1-1】ではナノカーボンファイバーの作製を【2-1-2】では作製されたナノカーボンファイバーの評価を行っているため【2-1-1】及び【2-1-2】の説明は併せて記載を行った。

本研究開発課題では、不融化装置及びマイクロ波加熱併用熱処理法を用いて不融化処理及び炭化処理を行った。

初めに、マイクロファイバーを用いて電気炉とマイクロ波加熱併用熱処理法の熱処理条件による炭素構造の評価を行い、温度条件を決定した。その後、ナノファイバーを用いて不融化装置とマイクロ波加熱併用熱処理法の熱処理条件による炭素構造の評価を行った。

また、本研究開発では、マイクロファイバーおよびコットンキャンディ法により作製したナノファイバーの不融化処理および炭化処理における電気炉あるいはマイクロ波加熱の効果を明らかにするために、それらの処理を施して得られたサンプルの繊維系を中心とする形状、ならびに構造変化について、電子顕微鏡(SEM)、X線光電子分光法(XPS)、赤外吸収分光法(FT-IR)、ラマン散乱分光法(Raman)を中心に実施し、不融化処理、炭化処理に及ぼす電気炉加熱、マイクロ波加熱の効果を明らかにし、不融化処理条件、炭化処理条件の最適化を行った。

マイクロファイバーを用いた温度条件の検討及びマイクロ波焼成の優位性の確認

不融化の温度条件を決定するために、PAN マイクロファイバーを昇温速度 5°C/min、到達温度 300°Cで TG-DTA 測定を行った結果を下記に示す。

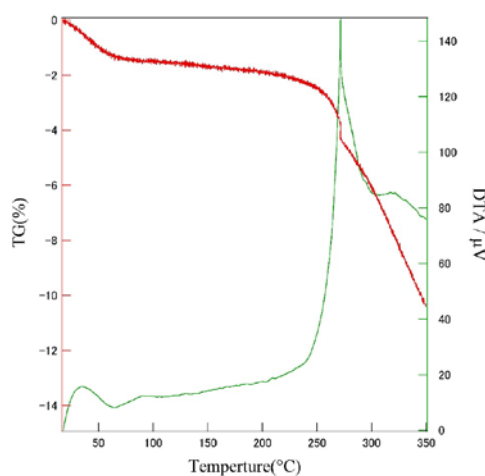


図 2.2.1 PAN マイクロファイバーの TG-DTA 測定結

TG と DTA の結果より開始直後に 2%の質量減少と吸熱によるピークが確認できた。これは繊維に吸着していた水が蒸発したためであると考えられる。

次に TG の結果より、250℃から質量減少が始まり、最終的に 10%の質量の減少を確認した。これは加熱中に CO や CO₂などのガスが発生したためだと考えられる。

また、DTA の結果より 200℃付近から発熱によるピークが得られた。これは PAN が環化による発熱だと考えられる。

MF の作製を 200℃、250℃、270℃で行った。

SEM 観察によって、200℃、250℃、270℃で不融化した MF の繊維径を測定した。観察した SEM 像を下記に示す。また測定した繊維径について表に示す。

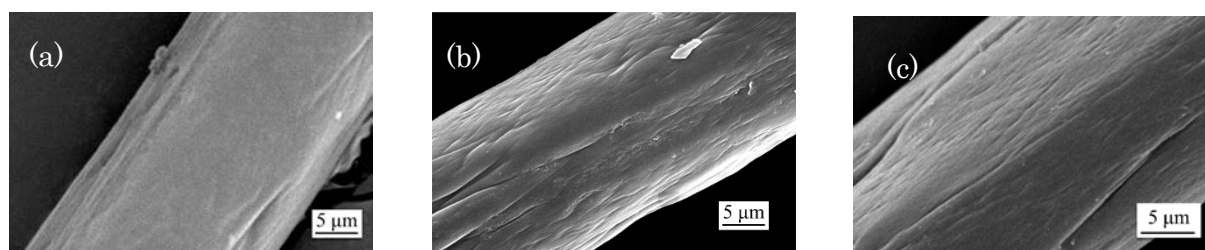


図 2.2.2 SEM の観察像

(a)200℃、(b)250℃ (c)270℃

表 2.2.1 不融化後のマイクロファイバーの繊維径

不融化温度	平均(μm)
200°C	27.37 ± 3.12
250°C	25.14 ± 2.87
270°C	26.32 ± 3.57

未処理の PAN マイクロファイバー、200°C、250°C、270°Cで作製した MF を使用し、加熱処理後のファイバーの構造が環化しているかラマン分光法、XRD、FT-IR、XPS で評価した。

ラマンを用いてファイバーが環化しているか未処理の PAN マイクロファイバーと比較して考えた。

PAN マイクロファイバーについて、 $\text{C} \equiv \text{N}$ に起因する 2250 cm^{-1} のピークが不融化処理を行うとなくなるかを確認した結果を下記に示す。

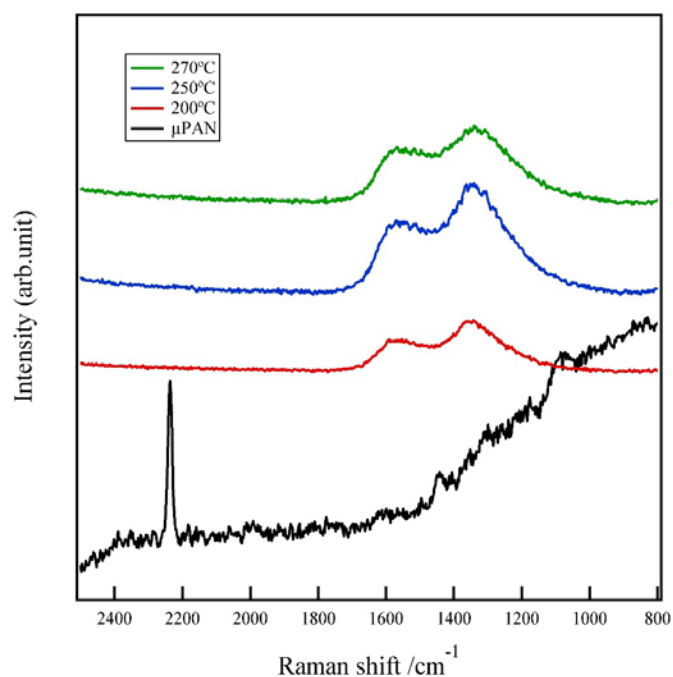


図 2.2.3 未処理、各温度で不融化したマイクロファイバーのラマンスペクトル

未処理のファイバーでは確認できた $C\equiv N$ に起因するピークが熱処理することで検出されなくなった。熱処理後のファイバーでは 1340 cm^{-1} と 1580 cm^{-1} にグラファイト構造に起因するピークを確認した。このことからファイバーの表面は環化していることがわかる。

未処理、各温度で不融化したマイクロファイバーについて XRD 測定を行った結果を下記に示す。

200°C 、 250°C 、 270°C で加熱処理を行った全てのファイバーでグラファイトの(0 0 2)面に起因する $2\theta = 25.6^{\circ}$ のピークが検出されたことに加え、

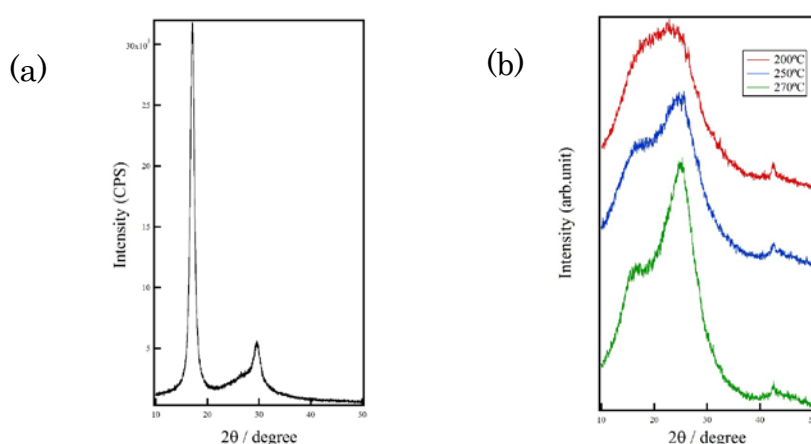


図 2.2.4 XRD の測定結果

(a) 未処理の PAN マイクロファイバー

(b) 不融化後のマイクロファイバー

未処理のファイバーでも検出された PAN の(2 0 0)面に起因する $2\theta = 16.8^{\circ}$ のピークが検出された。

ラマンと XRD の測定結果よりファイバー表面の温度がマイクロ波による加熱のため設定された昇温速度より速く昇温した為、ファイバー内部まで酸素が拡散されなかったため PAN が完全に不融化できなかったと考えられる。

FT-IR を用いて不融化処理後のファイバーが環化しているかを、未処理のファイバーと比較して考えた。測定結果を下記に示す。

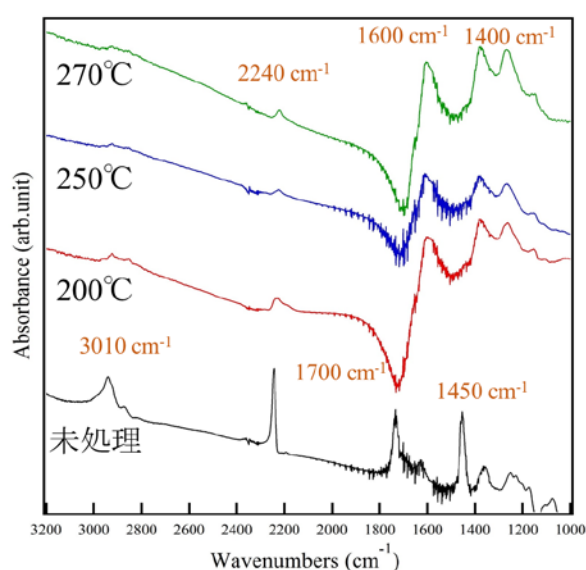


図 2.2.5 FT-IR の測定結果

未処理の PAN マイクロファイバーの 1700 cm^{-1} に検出されたピークは空気中でファイバーが酸化されて表れたと考えられる $\text{C}=\text{O}$ のピークであり、 1450 cm^{-1} では $\text{C}-\text{H}$ の変角振動によるピークを確認した。不融化处理を行った MF では $\text{C}=\text{N}$ や $\text{C}=\text{C}$ に起因する 1600 cm^{-1} のピークが表れた。未処理の PAN マイクロファイバーでは $\text{C}\equiv\text{N}$ に起因する 2240 cm^{-1} のピークと $\text{C}-\text{H}$ の伸縮振動に起因する 3010 cm^{-1} のピークが確認された。

以上の結果から、熱処理温度 200°C 、 250°C 、 270°C の繊維は環化が起きていることが考えられる。

次に、 1600 cm^{-1} で確認された $\text{C}=\text{N}$ や $\text{C}=\text{C}$ に起因するピーク強度と 2240 cm^{-1} で確認された $\text{C}\equiv\text{N}$ に起因するピーク強度の比 (I_{1600}/I_{2240}) より環化度を求め、下記に示した。

の値は 200°C のとき 9.7、 250°C のとき 10.7、 270°C のとき 11.6 となった。

この結果より熱処理温度が高温になると PAN マイクロファイバーの環化が進行したことが分かった。

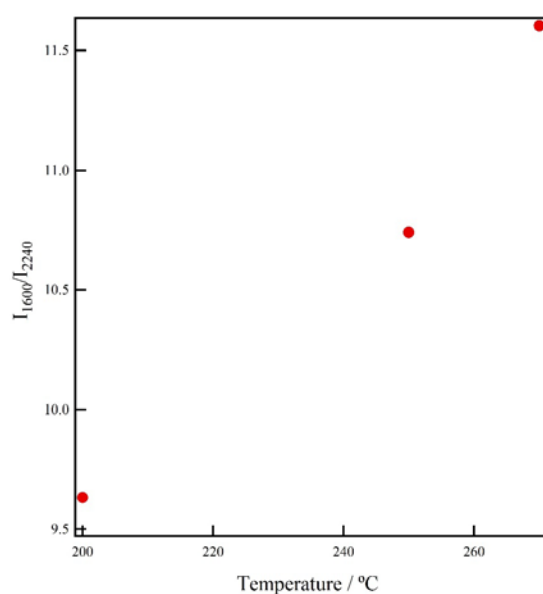


図 2.2.5 I_{1600}/I_{2240} の傾向

以上の結果よりマイクロ波加熱炉を用いて 250℃、270℃で不融化処理を行った MF を電気炉またはマイクロ波加熱炉を用いて 1200℃、1400℃で炭化処理を行い、CF を作製した。

炭化処理後のファイバーの形状を確認するために SEM を用いた。下記に示した。

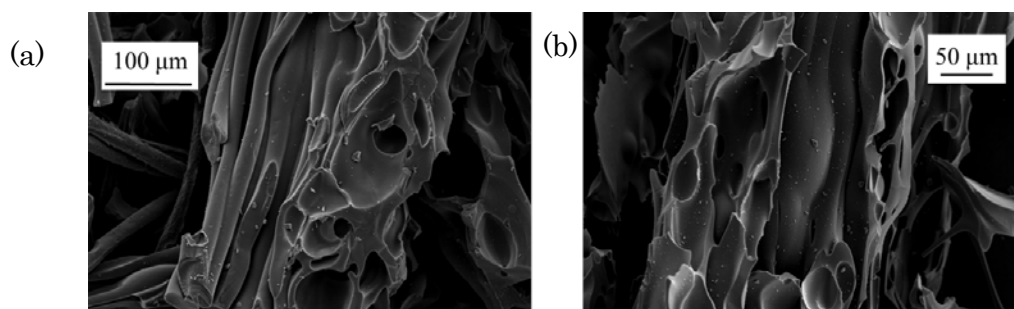


図 2.2.6 マイクロ波加熱炉—電気炉

250° C 不融化後、(a) 1200° C、(b) 1400° C 炭化処理したファイバー

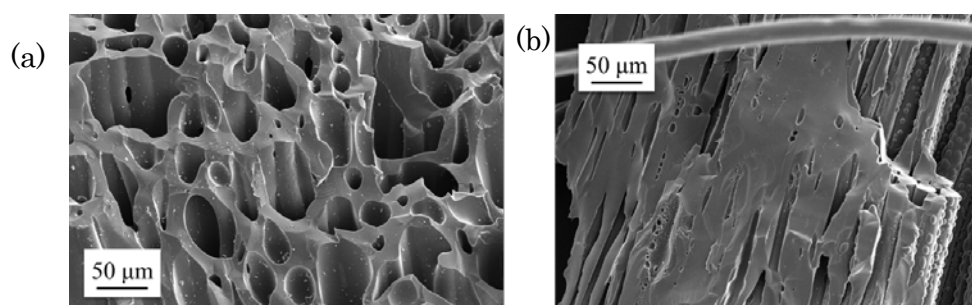


図 2.2.7 マイクロ波加熱炉—電気炉

270° C 不融化後、(a) 1200° C、(b) 1400° C 炭化処理したファイバー

【公開版】

以上より、不融化処理にマイクロ波を用いたものは炭化処理後ファイバーの形状を維持することができなかった。これは PAN が環化できていない部分があり、高温で熱処理することで PAN が溶けたためであると考えられる。よって、不融化処理を電気炉で行い、炭化処理をマイクロ波加熱炉で行った CF を作製した。この CF の SEM 観察したものを図 2.2.8-2.2.9 に示す。

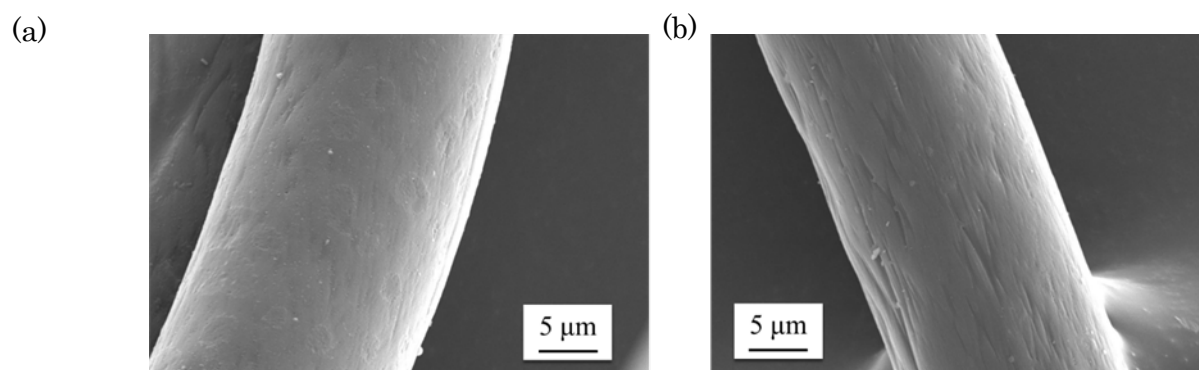


図 2.2.8 電気炉—マイクロ波加熱炉

250℃不融化後、(a) 1200℃、(b) 1400℃炭化処理したファイバー

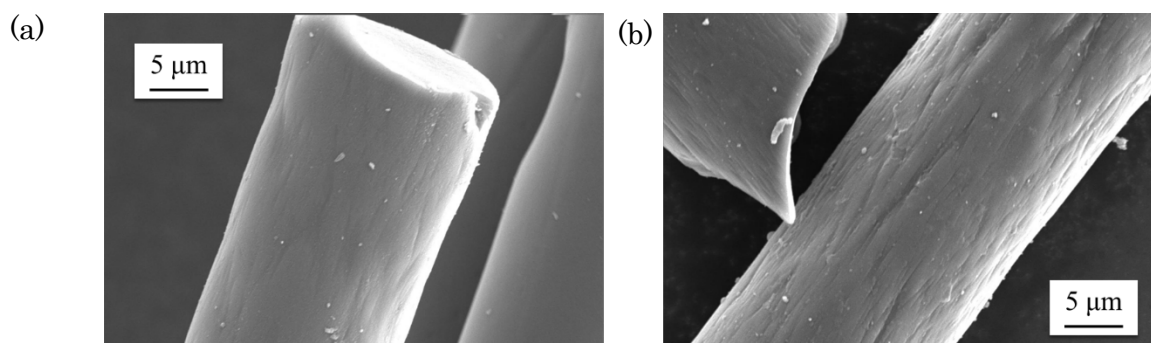


図 2.2.9 電気炉—マイクロ波加熱炉

270℃不融化後、(a) 1200℃、(b) 1400℃炭化処理したファイバー

電気炉を用いて 250℃、270℃で不融化処理後、マイクロ波加熱炉を用いて 1200℃、1400℃で炭化処理を行った CF について XPS の測定結果を図 2.2.10 に示す。

N 1s 軌道を見ると炭化処理を行うと MF の時に検出されていた窒素が検出されなくなった。

炭化率は、ほぼ 100 パーセントの炭化がされていると考えられる。

【公開版】

電気炉を用いて 250℃、270℃で不融化処理後、マイクロ波加熱炉を用いて 1200℃、1400℃で炭化処理を行った CF について XPS の測定結果を下記に示す。

N 1s 軌道を見ると炭化処理を行うと MF の時に検出されていた窒素が検出されなくなった。炭化率はほぼ 100 パーセントの炭化がされていると考えられる。

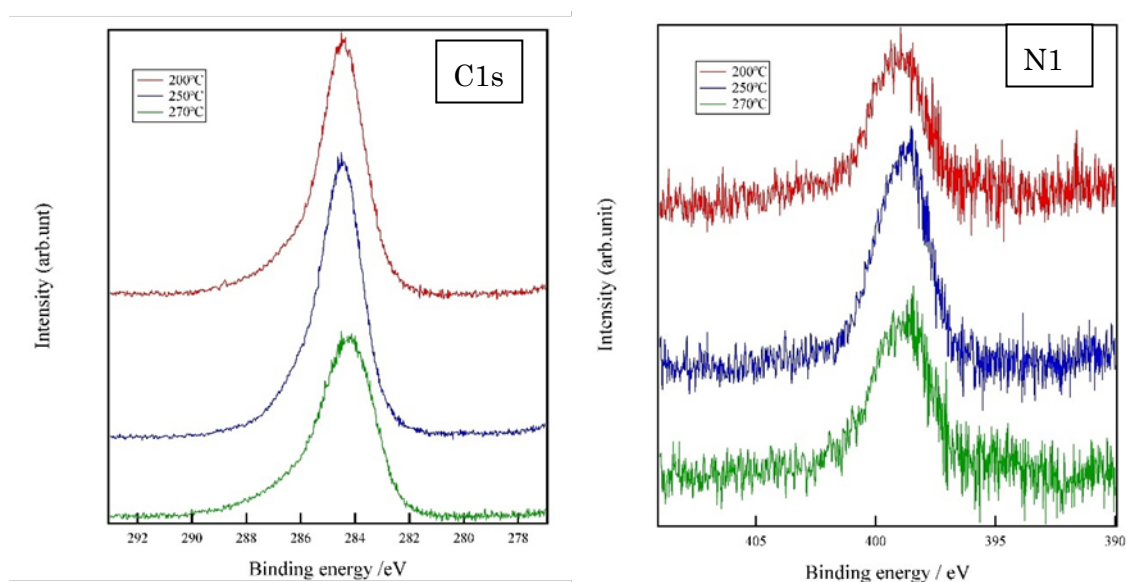


図 2.2.10 MF の XPS 測定結果

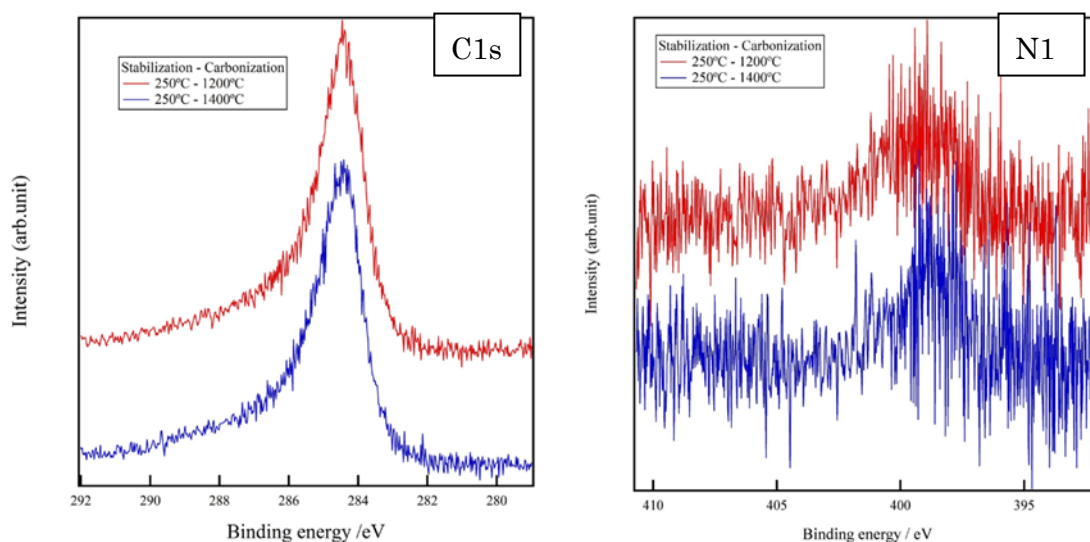


図 2.2.11 250℃で不融化した CF の XPS 測定結果

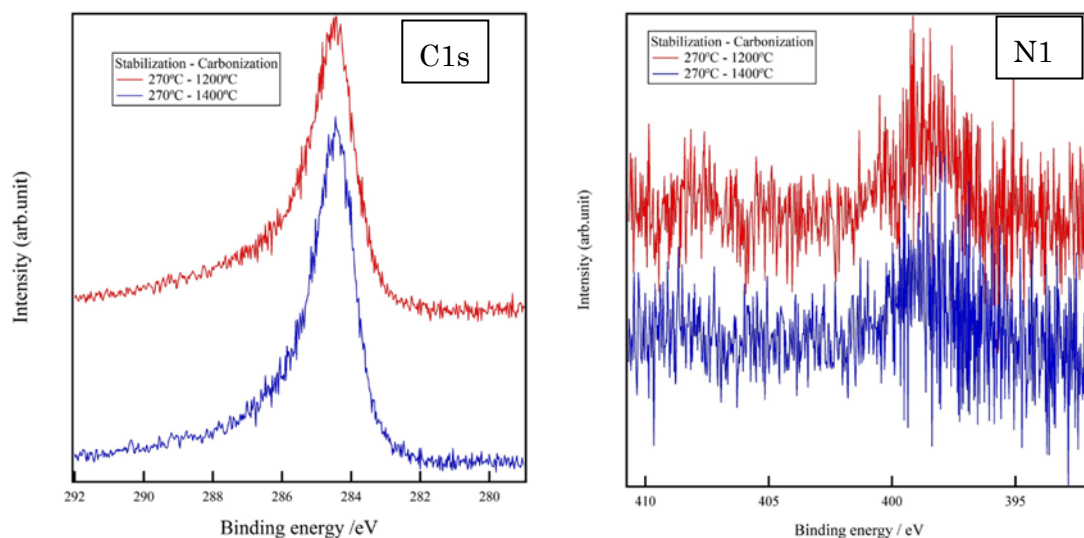


図 2.2.12 270°Cで不融化したCFのXPS測定結果

電気炉を用いて 250°C、270°C で不融化処理後、マイクロ波加熱炉を用いて 1200°C、1400°C で炭化処理を行った CF についてラマン測定による結果を下記に示す。黒鉛構造を意味する E_{2g} モードに帰属される G-band のピークが 1580 cm⁻¹ 付近に、不規則な黒鉛構造や欠損を意味する A_{1g} モードに帰属される D-band のピークが 1340 cm⁻¹ 付近に現れた。

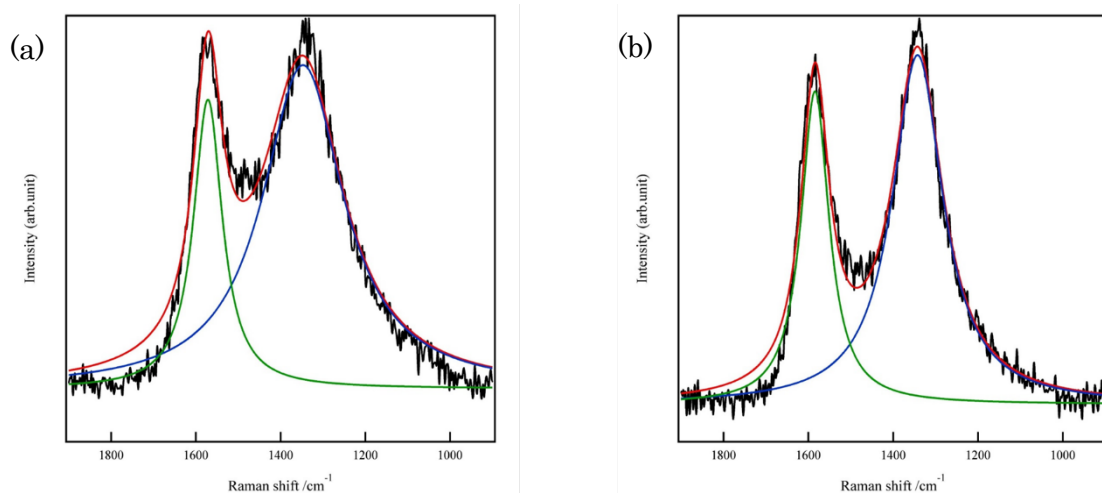


図 2.2.13 ラマン分光法の測定結果

250° C で不融化後(a) 1200° C、(b) 1400° C で炭化した繊維

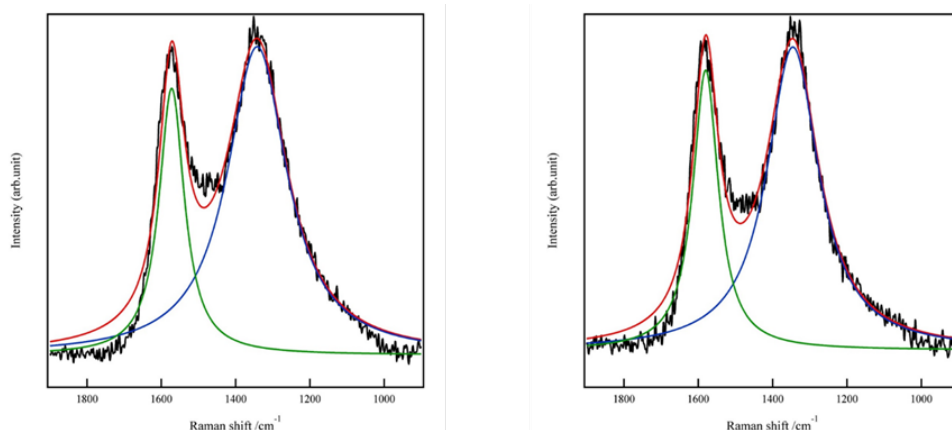
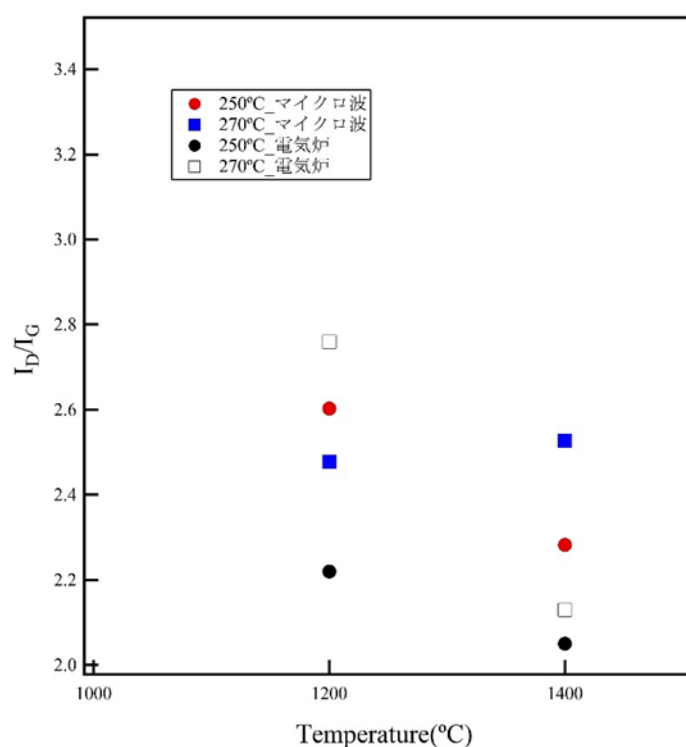


図 2.2.14 ラマン分光法の測定結果

270℃ で不融化後(a) 1200℃、(b) 1400℃で炭化した繊維

D-band と G-band の面積比 I_D / I_G の傾向を示したグラフを下記に示す。(不融化処理、炭化処理ともに電気炉で作製された CF と比較を行った。)

図 2.2.15 I_D / I_G の傾向

炭化温度が上昇すると I_D / I_G の値は減少していく傾向を示した。これは炭化処理温度の上昇によってファイバーがより結晶性が向上しているからであると考えられる。

電気炉を用いて 250℃、270℃で不融化処理後、マイクロ波加熱炉を用いて 1200℃、1400℃で炭化処理を行った CF について XRD の測定結果を下記に示す。

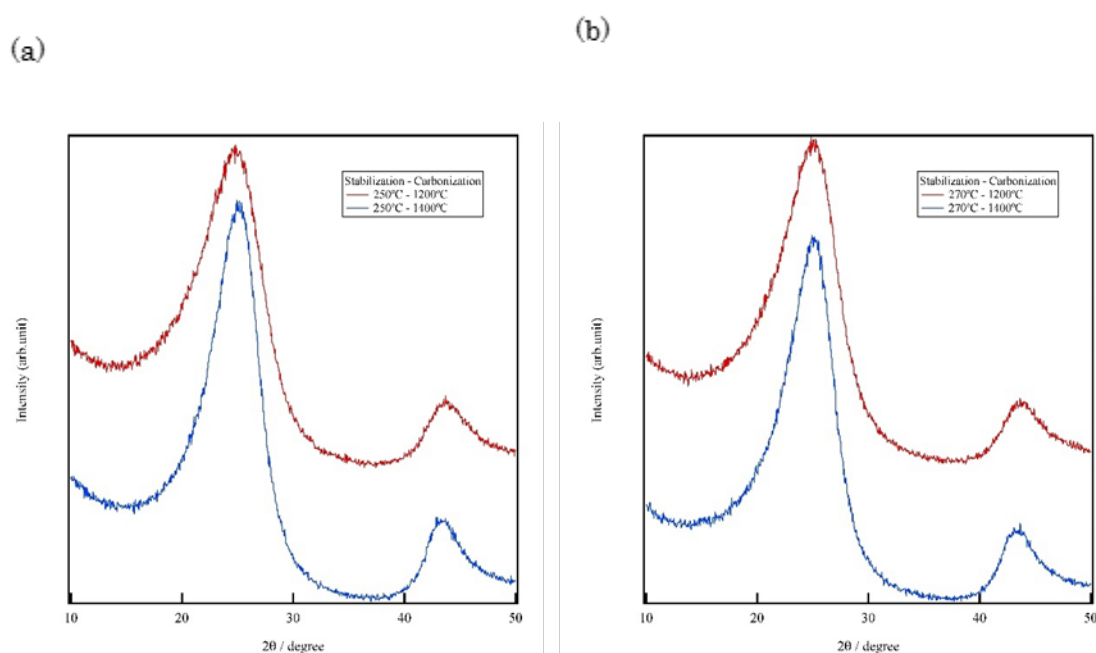


図 2.2.16 XRD の測定結果

- (a) 250℃で不融化後、炭化した繊維
- (b) 270℃で不融化後、炭化した繊維

測定結果を元に、ブラッグの式 ($d = \lambda / 2\sin \theta$) より平均面間隔 $d_{(002)}$ を求めた。また、シェラーの式 ($L_c = 0.9\lambda / \beta \cos \theta$) より結晶子の積層厚 L_c を求めた。この時、 λ は X 線の波長、 θ は結晶面と X 線の成す角度、 β は半値幅の事である。求めた結果を表に傾向を下記に示す。

表 2.2.2 平均面間隔と結晶子の積層厚

加熱方法	炭化温度 (°C)	L_c (nm)	$d_{(002)}$ (Å)
マイクロ波	250-1200	1.19	3.68
	250-1400	1.43	3.63
	270-1200	1.29	3.68
	270-1400	1.45	3.65
電気炉	250-1200	0.751	3.53
	250-1400	1.17	3.61
	270-1200	1.04	3.63
	270-1400	1.11	3.62

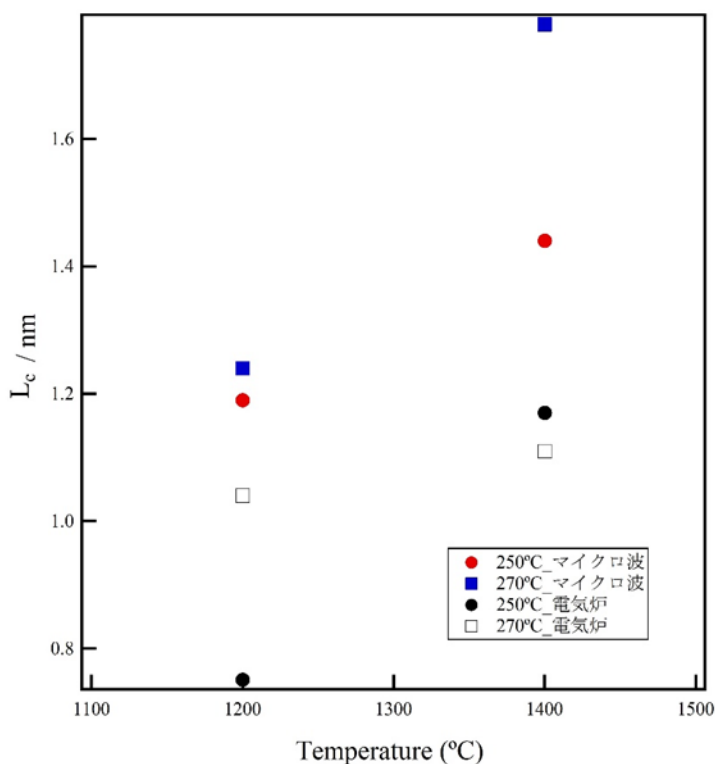


図 2.2.17 結晶子の積層厚 L_c の傾向

マイクロ波加熱炉、電気炉ともに炭化温度上昇すると L_c の値が上昇した。一方、 $d_{(002)}$ はこの温度領域では大きな変化はなかった。

電気炉に比べマイクロ波によって作製されたファイバーの L_c の値が大きくなったのはマイクロ波の特性によってファイバー内部の昇温速度が電気炉によるものより速かったため、それにより結晶成長したためであると考えられる。

電気炉実験で得られた炭化条件（不融化温度 270°C、炭化温度 1400°C）をベースに導入設置（H27 年度末）のマイクロ波焼成炉での NF 炭化（NCF 作製）技術の検討を進めた。基礎開発を材料としてマイクロサイズの PAN 繊維（ファイバー）を使い実施し、得られた成果を目的とするナノサイズ PAN 繊維（NF）に適用実証する事で実施した。実証は、基礎データが得られている電気炉、マイクロ波炉の両方式について実施検証した。炭化について電気炉、マイクロ波炉の各々の処理と電気炉、マイクロ波炉の併用での CF 作製について実証した。その結果 不融化に電気炉、炭化にマイクロ波炉で作製した CF は XRD の分析でマイクロ波のとき結晶子サイズが増大しマイクロ波方式の

「CF 作製での優位性」が確認された。

コットンキャンディ法により作製したナノファイバーの炭化及び評価

前記のマイクロファイバーを用いた炭化の評価より、不融化处理を電気炉、炭化处理をマイクロ併用加熱方式で行うことの優位性が明らかとなった。上記方法を利用し、サブテーマ1で作製したナノファイバーを炭化し、ネットワーク電極の構成に必要なナノカーボンファイバーを作製した。

ナノファイバーの炭化ではナノファイバーの繊維形状を保持したまま、十分な炭化を行うことが不可欠である。マイクロサイズの PAN 繊維の不融化处理及び炭化处理の処理条件を参考にして、コットンキャンディ法で作製されたナノファイバーの不融化处理及び炭化处理を行い、ナノカーボンファイバーを作製する研究を進めようとしてきたが、電気炉を使ったナノカーボンファイバーの試作を行った結果、繊維が溶着し必要な繊維形状が保持できないという課題が出てきた。アドバイザーからの助言および大木工藝の炭化技術に対するノウハウを基に、対策案の検討を行った結果、不融化处理において回転式の熱処理方式を用いることで、材料の溶着を抑える効果が高くなることが分かった。不融化装置（回転式の熱処理装置）は一般的には活性炭の炭化・賦活を行う装置であるが、本事業ではナノファイバーの不融化处理について適応できる。回転式でバッチ間の再現性、バッチ間の均一性を保ちつつ処理を行える装置である不融化装置を本事業で導入を行い、不融化处理を行った。

不融化装置を使用し不融化处理を行ったナノファイバーを以下に示す。

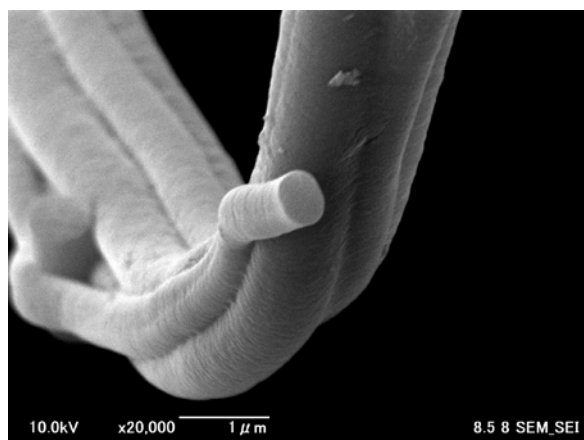


図 2.2.18 不融化後の NF

不融化装置を使用しても、ナノファイバーの形状は維持できていることがわかった。

次に XRD 測定結果を以下に示す。

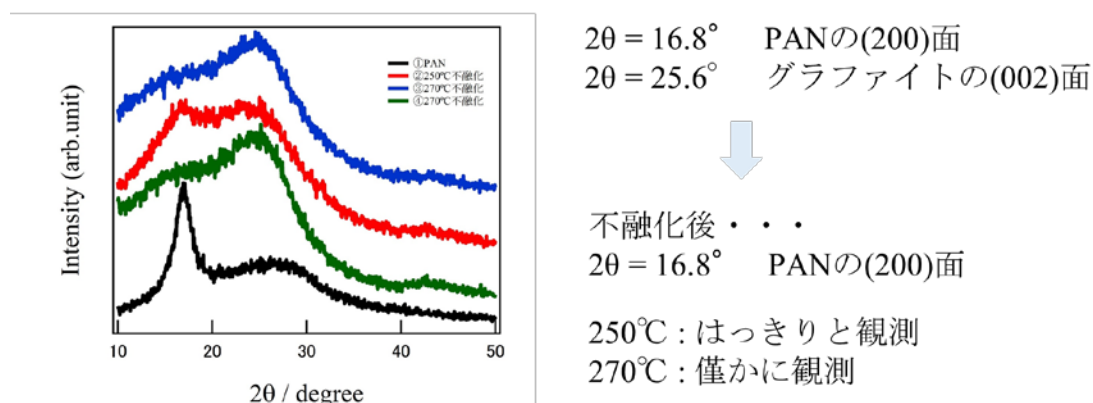
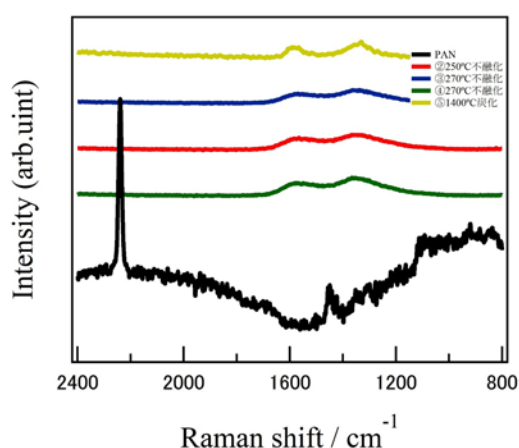


図 2.2.19 不融化後の NF XRD 測定結果

XRD の結果により 16.8° のピークが減少していることから不融化は正常に行われていることがわかった。

次に Raman の結果を示す。



2250 cm^{-1} $\text{C}\equiv\text{N}$
 ↓
 未処理のPANではピークが見られたが、
 不融化後は見られなかった
 ↓
 不融化により環化している

図 2.2.20 不融化後の NF Raman 測定結果

Raman の結果より環化反応が起きていることから不融化は正常に行えていることがわかった。

以上により不融化装置を用いても不融化処理には問題がないことがわかった。

不融化装置を用いて不融化処理を行った NF を使用し、炭化処理を行った。

炭化処理の際は以下のようにグラファイトシートで不融化後 NF を包み込むことで安定した焼成を行う方法を確認した。

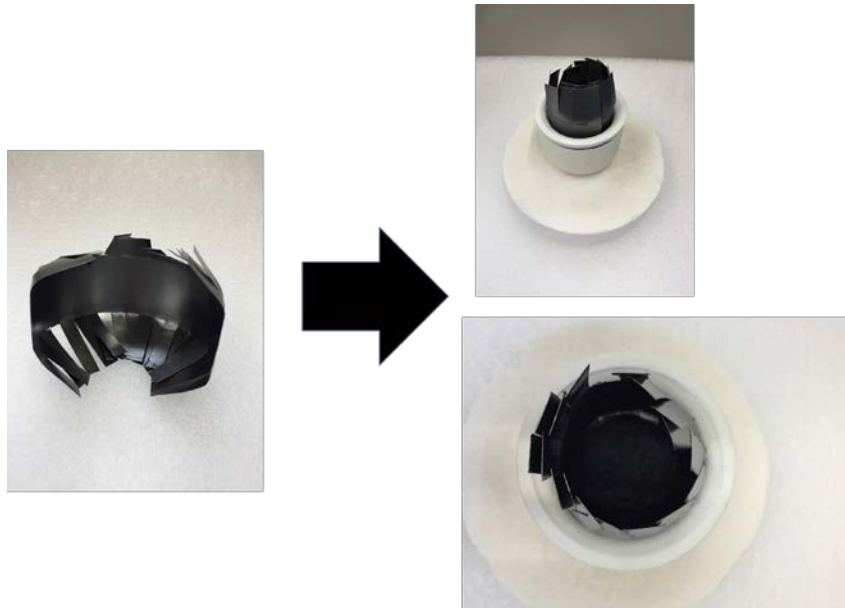


図 2.2.21 炭化処理時におけるグラファイトシート及びるつぼの様子

この方法を用いて炭化処理を行った。

焼成フロー図を以下に示す。

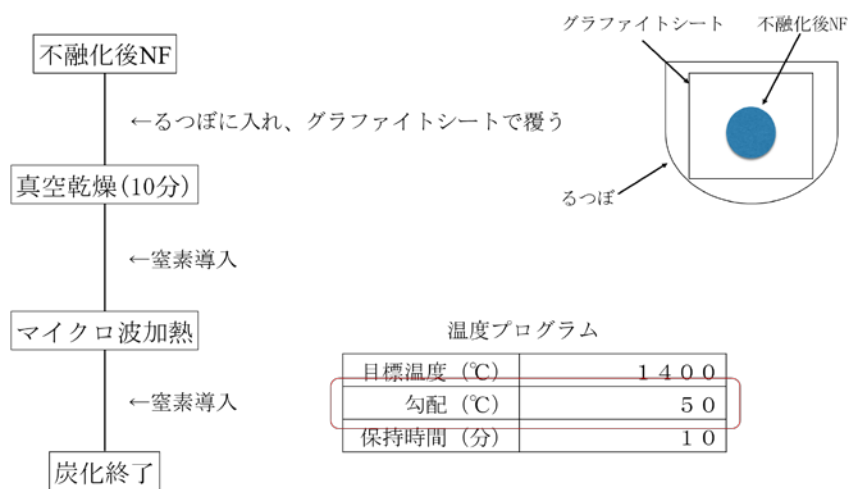


図 2.2.22 炭化処理方法

炭化処理を行った NCF の SEM 画像を以下に示す。

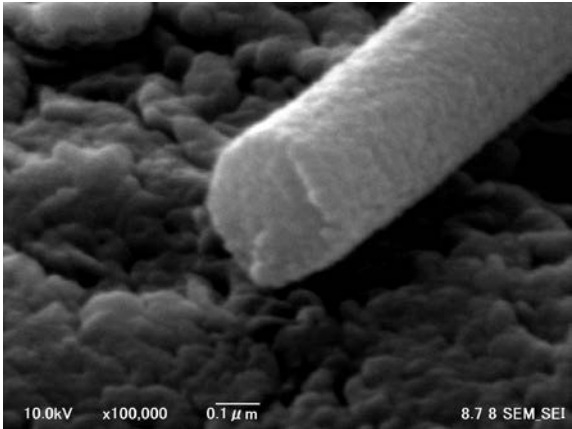


図 2.2.23 マイクロ波炭化後のNF

SEM 像より繊維形状を維持できていることがわかった。

次に、XPS 測定データ（2箇所）を示す。

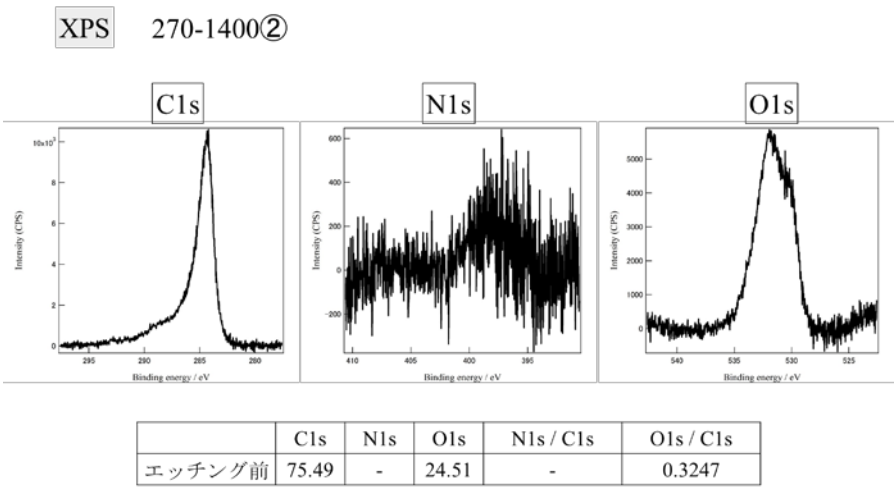
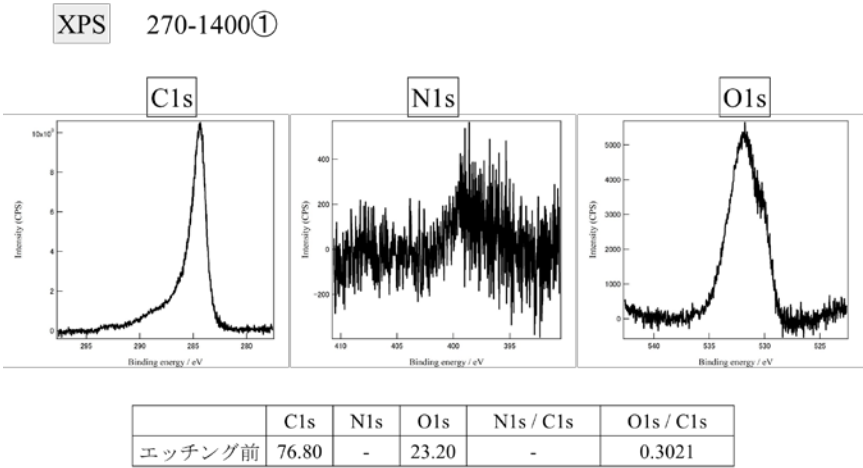


図 2.2.24 マイクロ波炭化後のXPS 測定結果

以上より測定位置が違ってても XPS で N のピークはほとんど観測されず、炭化は十分に進行していることがわかった。

次にナノファイバーの内部情報を確認するため、XPS によりエッチングを行った際のピークを示す。

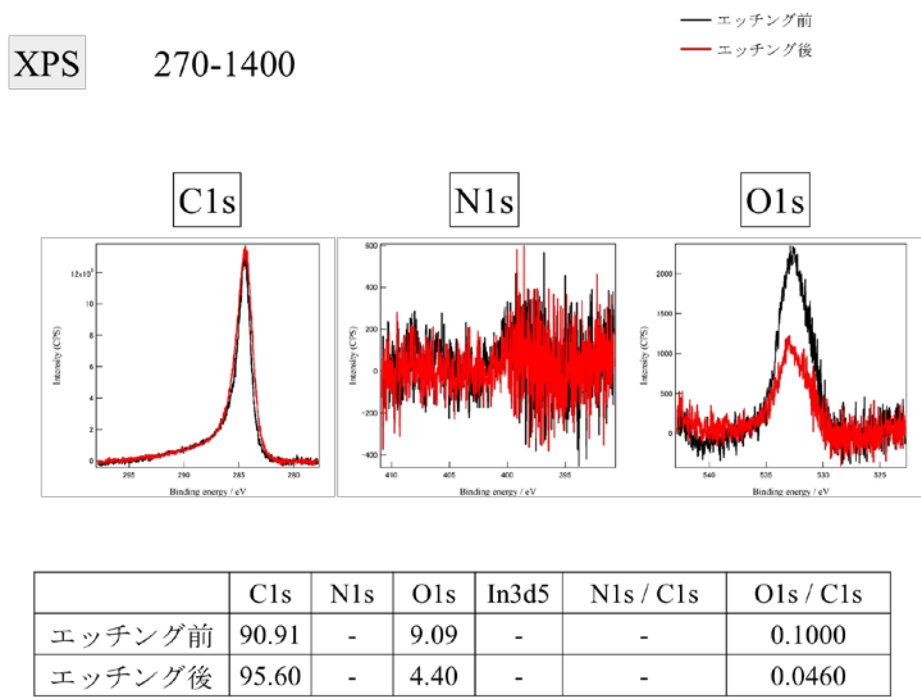


図 2.2.25 マイクロ波炭化後の NF エッチング比較

エッチング後のピークより、N のピークはほとんど観測されず、内部も十分に炭化が行えていることがわかった。

次に Raman の結果を以下に示す。

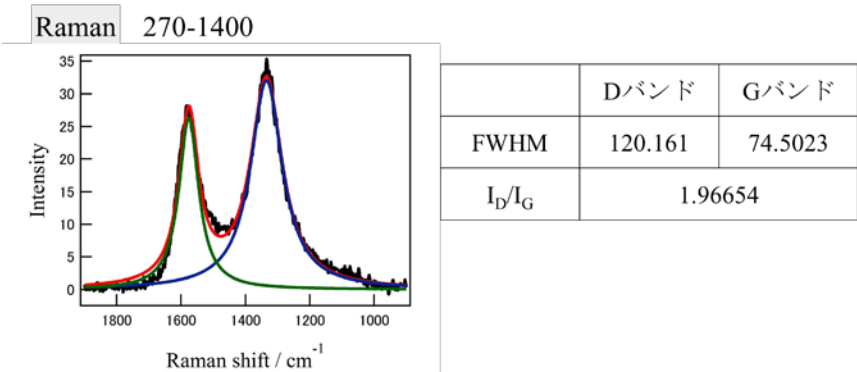


図 2.2.24 マイクロ波炭化後の NF Raman 測定結果

Raman の結果、電気炉と不融化したものと比較すると ID/IG がほぼ同等なものが得られ、炭化は十分なものであることがわかった。

今回作製を行ってきた NCF はキャパシタのネットワーク電極を形成するために用いられる。キャパシタのネットワーク型電極の形成に必要な条件は以下の通りである。

＜NCF がネットワーク型電極を形成するのに必要な条件＞

- **導電性**： PAN（ポリアクリロニトリル）の炭化が十分に進行し、活性炭よりも導電性が高い状態（カーボン、グラファイト）になっている。
- **形状**： 複数の活性炭をつなぐのに十分な長さを持つ必要。
使用した活性炭（PETA）の粒子径は直径約 $10\mu\text{m}$ なので、NCF は数 $10\mu\text{m}$ の長さが必要。
細い方が柔軟性を持ち、活性炭との良好な絡みに期待。
- **分散量**： NCF 分散量を増やすと、活物質の比率が減り容量低下を招く。
NCF の分散本数を増やすことが内部抵抗低下につながるため、NCF の径を細くすることが望ましい。

今回作製した NCF は、これらの項目を全てクリアしており、本研究開発を通してキャパシタ作製に必要な NCF が得られた。

以上をもとに目標の達成状況を以下に示す。

表 2.2.3 目標達成状況

目標値	達成	達成状況
炭化率95%以上	炭化率約98% XPSのピーク比より	○
重量減60%以上	炭化後重量減61%	○
線収縮率30%以内	線収縮率16%	○
断面形状保持	SEM画像より繊維 形状 維持が確認	○
収率90%(回収率)	10回中10回 炭化処理できる 方法を確立	○

以上より、目標は概ね達成できている。

また、電気抵抗値についてはナノファイバー1 本に対しての電気抵抗測定は確立していないが、キャパシタ電極としての評価により、電気抵抗は十分であると考えられる。

【2-2】 ナノカーボンファイバーの生産性の向上と生産コストの低減

【2-2-1】 量産装置の開発と評価

(担当：(株)大木工芸)

ナノカーボンファイバーを実験室ベースでの作製から量産ベースでの作製に移すためには以下の内容の量産性技術の確立をしておく必要がある。

- 1) 安定した生産ができるための熱処理方法（熱処理方式、温度プロファイル等の条件）の確立
- 2) 事業化対応特性（規模、生産量、維持費用等）を想定した実用規模装置の設計、検討
- 3) 多量にナノカーボンファイバー（NCF）を製作した場合のNCFの仕様・特性の安定性の確認

研究開発の開始当初、熱処理装置に関しては、既存のカーボンファイバーの炭化技術をベースに不融化＋炭化処理に何十時間もかかることを想定していたため、上記1) 2) 3)を実施するために、量産に向けた大型の熱処理装置の開発を予定していたが、研究開発を進めて行く中でナノカーボンファイバーではカーボンファイバーの1/7程度の時間で不融化＋炭化処理が可能で、試作検討用に導入した小型のマイクロ波加熱併用熱処理装置でも1)及び3)の検証を行い、研究開発目標の達成に取り組むことが可能なことが分かったため、大型の熱処理装置の開発は2)の検討のための構想設計までにとどめ、1) 3)の検討は、試作検討用に導入した小型のマイクロ波加熱併用熱処理装置を用いて焼成するナノカーボンファイバーの量（焼成回数）を増やすことで確認を行った。

また、2)については、生産量、設備に必要な要求仕様を明確にし、具体的な量産装置の構造設計を行い、検討結果を仕様書として完成させたことにより、これまで行ってきた実験ベースでのNCFの製作工法を量産ベースの量にスケールアップしても設備対応ができる事の確認ができた。

具体的な実施内容としては、導入したマイクロ波加熱装置（研究装置）でNFの炭化技術（NCF作製技術）について研究を進め検討確認しまとめた。

作製されたNFについて 不融化→炭化の工程で進めるが、この炭化工程をスケールアップ

プさせたマイクロ波加熱装置を用いたマイクロ波併用処理方式で実現する検討を行った。

＜スケールアップしたマイクロ波併用処理方式で実現する内容＞

- ・導入装置での確認 炭化率：95%、断面形状維持、線収縮率：30%以内、収率（回収率）90%を確認し処理の基本条件を確立している。
- ・マイクロ波炭化処理におけるNF 収納容器条件、炭化時温度、昇温条件（ステップ、時間）等も基本確立している。

○生産装置の設計・仕様書作成

- ・使用条件：生産量、炭化率 構造、仕様を装置メーカーに提示
- ・生産量として一度に20kgまで炭化を行うことができる。
- ・マイクロ波を使用し、最高温度2000℃まで、加熱が可能である。
- ・マイクロ波併用加熱熱処理法を使用すると通常の電気炉より7倍以上の昇温速度で焼成が可能である。

上記の仕様を満たした装置として、納入仕様を作成した。

検討時においては、本研究で取得したNFの炭化データを元に検討を行い、納入仕様を作成した。

【3】電極スラリーの作製とネットワーク型電極を有するキャパシタの作製と評価

【3-1】電極スラリーの成分調整と塗布技術の確立

【3-1-1】スラリーの調合および塗布技術の確立

(担当：(株)大木工芸)

本研究課題には以下の解決すべき問題があり、順に説明する。

- ① 使用したナノカーボンファイバー（NCF）の評価
- ② NCF の精製技術
- ③ 電極スラリーのレシピ決定（NCF 量の検討）
- ④ スラリー中への NCF 分散方法の確立
- ⑤ スラリー作製・塗工技術の習得
- ⑥ 電極厚みの制御技術の確立

① 使用した NCF の評価

NCF を電子顕微鏡で観察した結果、繊維質と板状の NCF が存在している（図 2.3.1）。

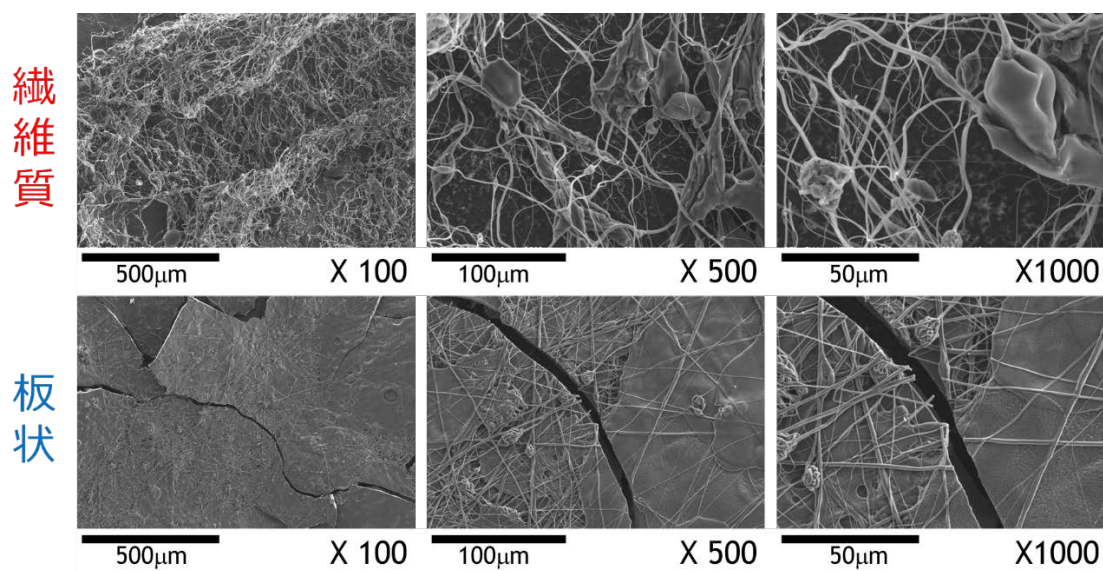


図 2.3.1：使用した NCF の電子顕微鏡写真

板状 NCF に付着した繊維質 NCF を分離し使用することは困難であるため、NF の炭化前に板状 NF を除去したのち、繊維質 NF のみを分離し炭化した。

【公開版】

図 2.3.2 に、研究の初期に使用した 500nm 級 NCF と NF 研究の進捗で得られた 200nm 級 NCF それぞれの電子顕微鏡写真を示す。200nm 級の方が 1 本の径が細いことが観察された。また、いずれの NCF も単独で NCF を形成するだけでなく、複数本が束（融着）となっている様子も観察された。こうしたことにより、NCF のファイバー径に分布が生じることが示唆された。

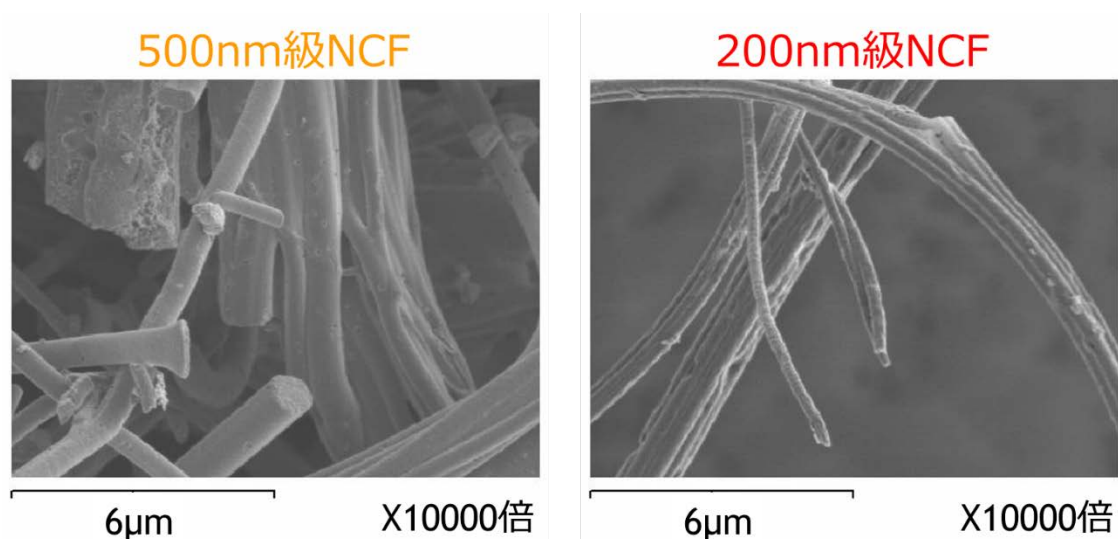


図 2.3.2：使用した 500 および 200nm 級 NCF の電子顕微鏡写真

②NCF の精製技術

繊維質 NCF を電極スラリー中で活性炭や導電助剤と均一に混合するには、ある程度の繊維長まで短くする必要がある。本研究では電極シートに加工した際の電極厚みを考慮して、数 10 μ m 程度の NCF 長を理想的と考えている。加えて、経験的に粉末同士を均一に混合することは難しいので、NCF は一度溶液中に分散させたのちに、この溶液を活性炭と混合するほうが均一な混合が得られやすいと考えられる。本研究では、NCF を溶液に分散させる場合の溶媒として、水系のスラリー溶液と混合しやすいエタノールが混合性、安全性、作業性などを勘案して最適と考えた。上記の見識を基に、NCF 長を短くする方法として、エタノール溶液に NCF を加えたのち、以下の 3 方法、①遊星ビーズミルで粉碎（量産性、再現性が高い）、②ハサミで切断（量産性、再現性が低い）、③手で押しつぶす（量産性が高く再現性が低い）を試した。

a) 遊星ビーズミルでは処理時間に応じて NCF を短くできる一方で、粉碎されたカス大量に生成し、目標とする数 10 μ m 程度の長い NCF を多量に得られなかった（図 2.3.3）。

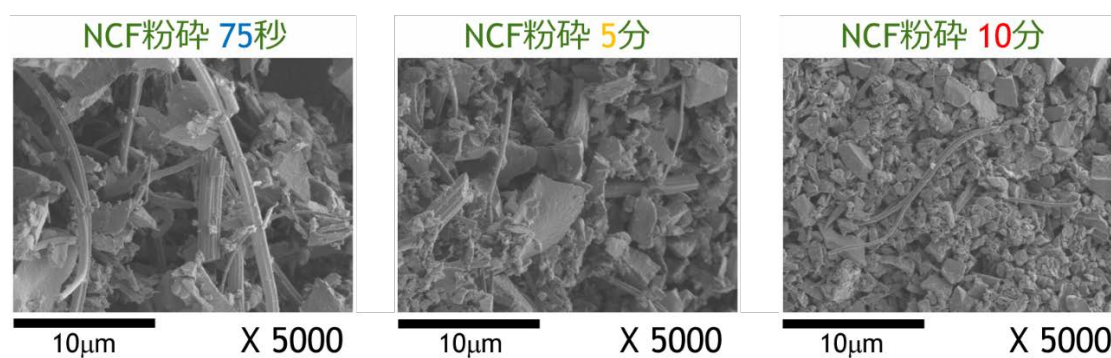
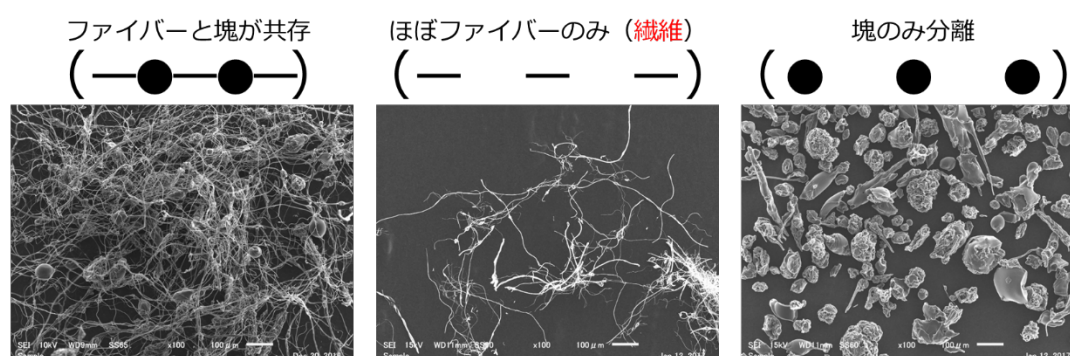


図 2.3.3：遊星ビーズミルで粉碎した NCF の電子顕微鏡写真

b) ハサミでは、①で出たような粉碎カスは極めて少なく効率よく NCF を作製できた。なお、NCF は図 2.3.4 のように繊維質と塊がつながった形状をしている。そのため繊維質のみを分離して使用することが不可欠である。本研究では、NCF を入れたエタノールに超音波振動を加えることで、繊維質と塊を分離でき、高い純度で繊維質の NCF を分離できる技術確立した。



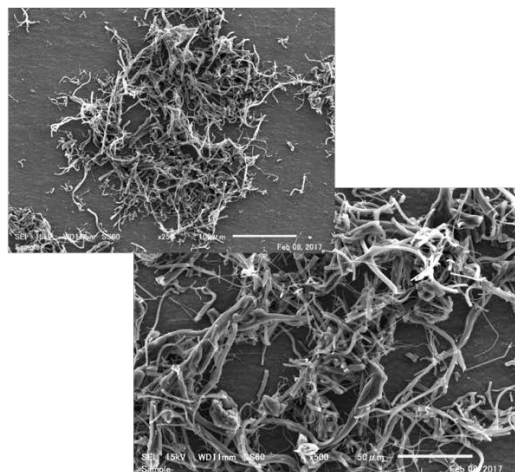
※写真は500nm級NCF、200nmもほぼ同じ

図 2.3.4：ハサミによる切断と超音波で塊部を除去した NCF の電子顕微鏡写真

しかし、②の方法では生産性が低いために、必要な NCF 量を確保することが困難である。そこで、量産性を考慮し③の押しつぶす方法を試した。③を試すにあたり、NCF を作製するときに繊維状の NF だけを炭化していたが、やや繊維質の含有が悪い不織布状の NF も使用した。こちらにも塊を除去するために超音波処理を実施した。その結果、押しつぶしにより NCF を短繊維化することと、超音波処理で塊部を除去した NCF を作製できた。この液を捕集し遠心分離処理を行うことで、濃縮液も作製できることも分かった。しかし押しつぶし

たために、粉碎カスのような極めて短い NCF も存在することが分かった。なお顕微鏡観察では、繊維状と不織布状で NCF に違いは観察されなかった（図 2.3.5）。

サンプル：繊維



サンプル：不織布

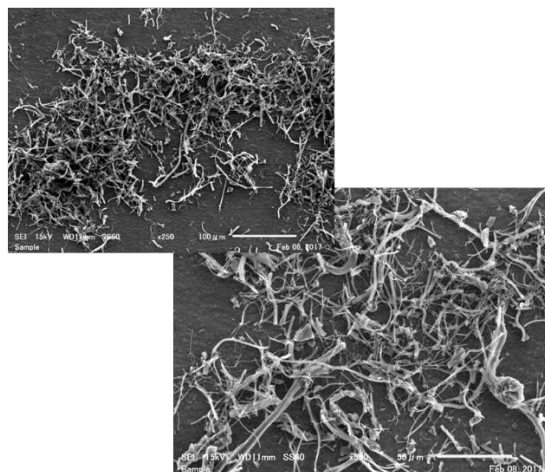


図 2.3.5：押しつぶして作製した NCF の電子顕微鏡写真

以上をまとめると、ネットワーク型電極に適した長い NCF を作製するには、不織布状の NF から作製した NCF を（効率は多少悪いが）ハサミで切断し、エタノール中で超音波を用いて塊を除去する。そして、遠心分離で NCF のみを濃縮液を作製する方法が最適であると判断した。

② 極スラリーのレシピ決定（NCF 量の検討）

スラリーの調合（レシピ）は、関西大学の石川先生より指導を受けたレシピに、上記の NCF 分散エタノール溶液を添加することを考慮して、アレンジした（図 2.3.6）。

※石川先生より

活性炭 PETA

AB

↓ 混ぜる

CMC

↓ 遊星ミル

SBR

↓ 遊星ミル

電極スラリー

※本研究レシピ（アレンジ）

活性炭 PETA

導電助剤エタノール溶液

↓ 混ぜる

CMC

↓ 遊星ミル

SBR

↓ 遊星ミル

電極スラリー

図 2.3.6：本研究で使したスラリーのレシピと石川先生より指導を受けたレシピ（抜粋）


スラリーの作製に使した機器等を図6に示す。なお後述するが、一部の作製条件では NCF に加え、導電助剤として AB（アセチレンブラック）や VGCF を添加した。なお導電助剤として最終的に AB を使用することとしたが、VGCF では均一に分散させることが難しいことが分かったためである。

混練

所定量の活物質、導電助剤、バインダーが均一になるように混合・攪拌し、塗工しやすい粘度に調整し合剤ペーストを作製します。乳鉢を用いた手での攪拌も可能ですが、気泡が発生しやすい材料では真空攪拌脱泡装置を用いると短時間で気泡の少ないペーストを作製する事が可能です。

活物質	90～95%
導電助剤	2～3%
バインダー	3～8%

※成分は関西大学の
石川研究室のレシピ
を基本とします。



真空攪拌脱泡装置
(株式会社シンキー/ARV-310)

図 2.3.7：スラリー作製に使した機器等

④スラリー中への NCF 分散方法の確立

電極スラリー中に NCF などの固形分を均一に分散することは非常に重要である。そのため PETA と AB、NCF を均一に混合する方法について、以下の 3 方法について検討した。

- ・手混合 ：それぞれを容器に入れ、手で攪拌・混合。
- ・プロセス1：AB と NCF を液中で攪拌・乾燥後、PETA と手混合。

- ・プロセス2：PETA と AB、NCF を一緒に液中で攪拌、乾燥して使用。

それぞれの方法で作製した電極スラリーで電極シートおよびキャパシタを作製し、内部抵抗が最も低いものが均一に混合しているとみなして評価した。その結果を表 2.3.1 に示す。

電流密度：2.5(mA/cm²)

活性炭	NCF 種類	NCF 量(%)	導電助剤 種類	導電助剤 量(%)	上：内部抵抗(Ω) (下)：容量(F/g)		
					手で混合	プロセス1	プロセス2
PETA	500nm 級NCF	1	AB	5		16.0 (158.4)	15.0 (153.6)
PETA	500nm 級NCF	2	AB	5	22.7 (139.4)	14.7 (150.4)	13.2 (150.7)

表 2.3.1：電極スラリーの混合方法とキャパシタの内部抵抗

内部抵抗を比較するとプロセス2が最も低い抵抗値を示した。またプロセス2はエタノール中でこれら原料を攪拌・分散し、乾燥させるだけで得られるため簡便な方法でもある。本研究ではプロセス2によりスラリー原料を均一化することとした。

⑤スラリー作製・塗工技術の習得

スラリーの作製および塗工方法は、関西大学の石川先生の指導により習得した。しかし、同一の装置・設備を準備できないこともあり、一部の工程は保有する装置に置き換えた。



図 2.3.8：電極シートの作製に使用した機器等

【公開版】

簡単に触れておくと、本研究で使用した集電体は特に断りがない限りプレーンのアルミ箔を使用した。なお、エッチドアルミ、カーボン付着アルミ箔、DLC コーティングアルミ箔についても抵抗値などを評価しており、後者ほど内部抵抗は低下する結果が得られているが、サンプル間の比較のためプレーンを採用している。またロールプレスに替わり平板プレス（50kN）によりプレスを実施した。

図 2.3.9 に本研究で使用した電極シート・キャパシタの作製手順を示す。

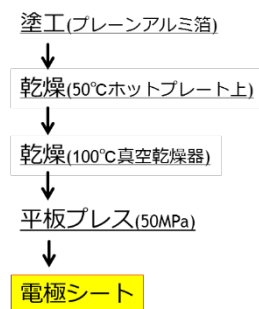


図 2.3.9：電極シートの作製手順（抜粋）

⑥極厚みの制御技術の確立

電極シートの作製において、下記のアプリケーターを用いて電極厚みの制御を行った。設定値を変えることで電極厚みが変わるが、その時の設定値と測定厚みを図 2.3.10 に示す。

●アプリケーター による塗布厚み制御



- ・条件：設定10 (250 μm 相当)
- 設定7.5 (188 μm 相当)
- 設定5 (125 μm 相当)
- 設定2.5 (63 μm 相当)
- 設定1.25 (30 μm 相当)

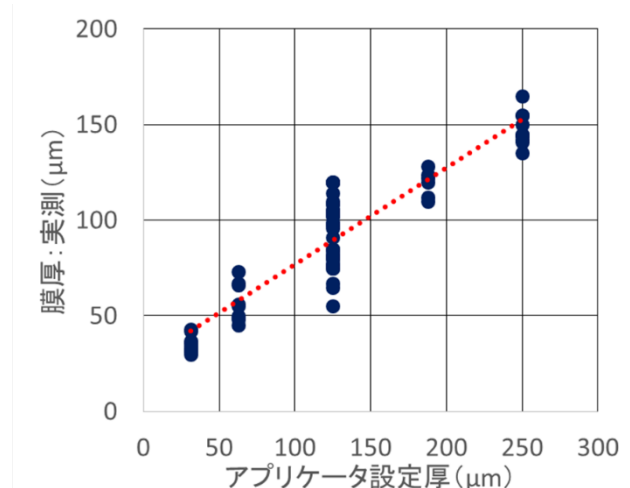


図 2.3.10：アプリケーターの設定と電極層の膜厚の関係

【公開版】

設定値を変えることでほぼ比例的に膜厚みを変えることができた。最も薄い電極厚みで 50 μm 以下、厚い場合で約 150 μm となり、ほぼ任意で厚みを制御できた。

本研究の開発目標値である 50 μm を達成できた。

【3-1-2】ネットワーク型電極の評価

(担当：滋賀県工業技術総合センター)

本研究課題には以下の解決すべき問題があり、順に説明する。

- ①コンセプト「ネットワーク型電極」とは
- ②NCF に必要な特性
- ③NCF の粉碎方法と電極構造
- ④500nm 級 NCF の電子顕微鏡観察
- ⑤200nm 級 NCF の電子顕微鏡観察
- ⑥ネットワーク型電極の形成条件

① コンセプト「ネットワーク型電極」とは

下記の本研究のコンセプトを図 2.3.11 に示す。

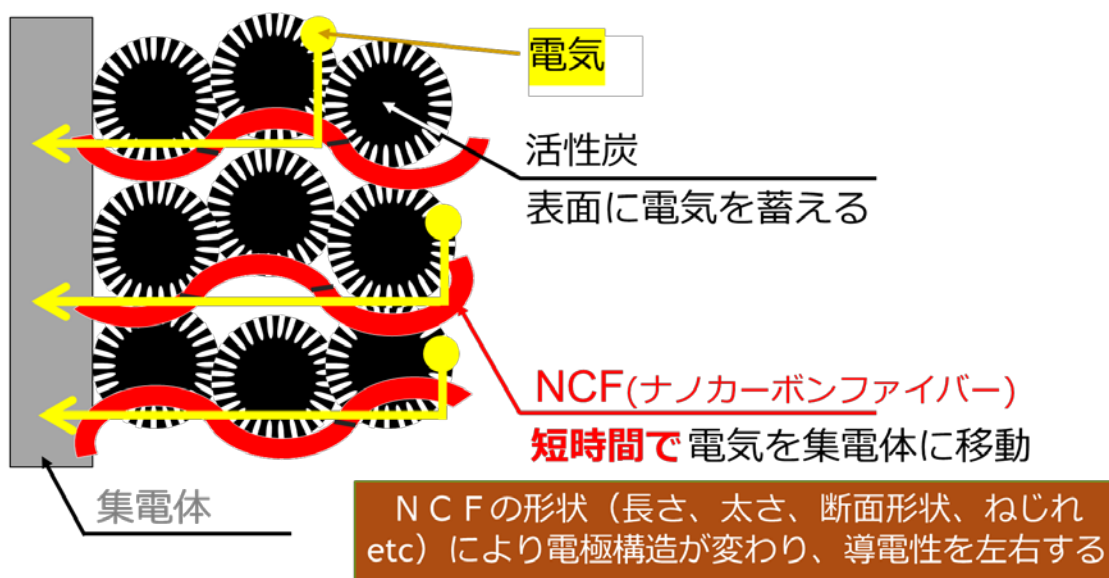


図 2.3.11：ネットワーク型電極のコンセプト図

②NCF に必要な特性

本研究では NCF がネットワーク型電極として機能するには以下の 3 点の特性を備えることが必要であると考えている。そこでネットワーク型電極の構成条件を以下と決める。

- ・導電性： PAN（ポリアクリロニトリル）の炭化が十分に進行し、活性炭よりも導電性

が高い状態（カーボン、グラファイト）になっている。

- 形状： 複数の活性炭をつなぐのに十分な長さを持つ必要。使用した活性炭（PETA）の粒子径は直径約 $10\mu\text{m}$ なので、NCF は数 $10\mu\text{m}$ の長さが必要。細い方が柔軟性を持ち、活性炭との良好な絡みが期待できる。
- 分散量： NCF 分散量を増やすと、活物質の比率が減り容量低下を招く。NCF の分散本数が多いほど内部抵抗が低下するため、NCF の径を細くすることが望ましい。

③NCF の粉碎方法と電極構造

500nm 級の NCF を遊星ビーズミルで粉碎し、粉碎カスを含めて 5wt%分散した電極シートの電子顕微鏡写真を図 2.3.12 に示す。前述のとおり、本粉碎方法では NCF が短く粉碎されるだけでなく、多量の粉碎カスが出ることが分かっているが、観察の結果からも NCF の長さは短く、本数が少ないことが改めて示された。この方法では、1 本の NCF がつなぐ

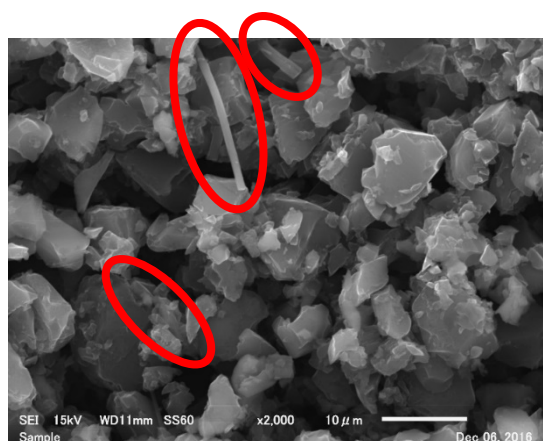


図 2.3.12：遊星ビーズミルで粉碎した NCF（粉碎カスを含めて 5wt%分散）で作製した電極シートの断面の電子顕微鏡写真

活性炭粒子の数も少なく、ネットワーク型電極のコンセプトである「1 本の NCF が複数の活性炭粒子をつなぐ」構造には不十分ということが分かった。活性炭粒子の数も少なく、ネットワーク型電極のコンセプトである「1 本の NCF が複数の活性炭粒子をつなぐ」構造には不十分ということが分かった。

一方、NCF をハサミによる切断で短くした NCF を分散した電極シートの電子顕微鏡写真を図 2.3.13 に示す。観察の結果、NCF の長さは複数の活性炭粒子をつなぐことができ

るほど長く、想定するネットワーク型電極が構成されていることが明らかとなった。

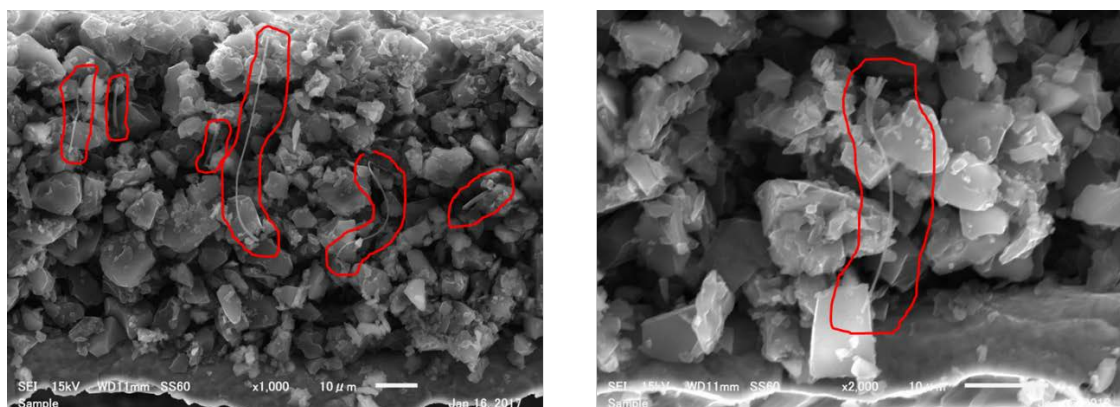
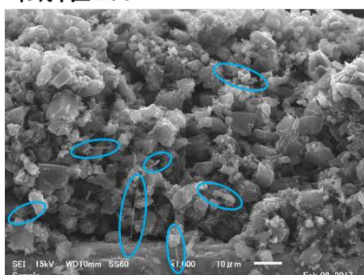


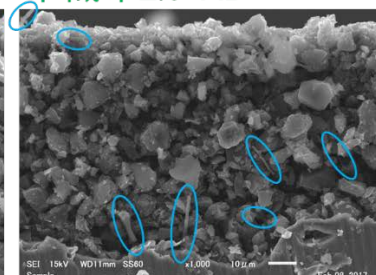
図 2.3.13：ハサミで切断した NCF を分散した電極シート断面の電子顕微鏡写真

最後に、NCF を押しつぶす方法で短くした NCF を分散した電極シートの電子顕微鏡写真を図 2.3.14 に示す。なお、この電極シートには、後述する理由で、NCF (2wt%) に足す形で 5wt%の導電助剤 AB もしくは VGCF が添加してある。いずれの電極シートの断面にも、図 2.3.12 や図 2.3.13 で示したよりも多くの NCF が観察された。しかし長さはハサミで切断した NCF よりも短く、何とかネットワーク型電極といえるほどの長さしかなかった。このことから、押しつぶす方法よりもハサミで切断する方法の方がより適していることを示している。繊維状から作製した NCF も不織布状から作製した NCF も外見上の違いは見られなかった。なお AB (アセチレンブラック) は比較的均一に分散していたが、VGCF は凝集している部分が観察された。さまざまな分散方法を試したが VGCF を均一に分散させることはできなかったため、本研究では AB を導電補助剤として使用することとした。

繊維2%+AB



不織布2%+AB



繊維2%+VGCF

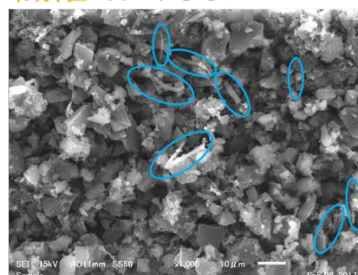


図 2.3.14：押しつぶす方法で短くした NCF を添加した電極シート断面の電子顕微鏡写真

④500nm 級 NCF の電子顕微鏡観察

図 2.3.15 に 500nm 級 NCF を 2wt%、10wt%分散した電極シートの断面の電子顕微鏡写真を示す。いずれの写真でも活性炭の隙間から露出している部分だけで 30 μ m 程度と比較的長い NCF が、活性炭をつなぐように分散しており、本研究のコンセプトであるネットワーク型電極を形成していることが分かった。

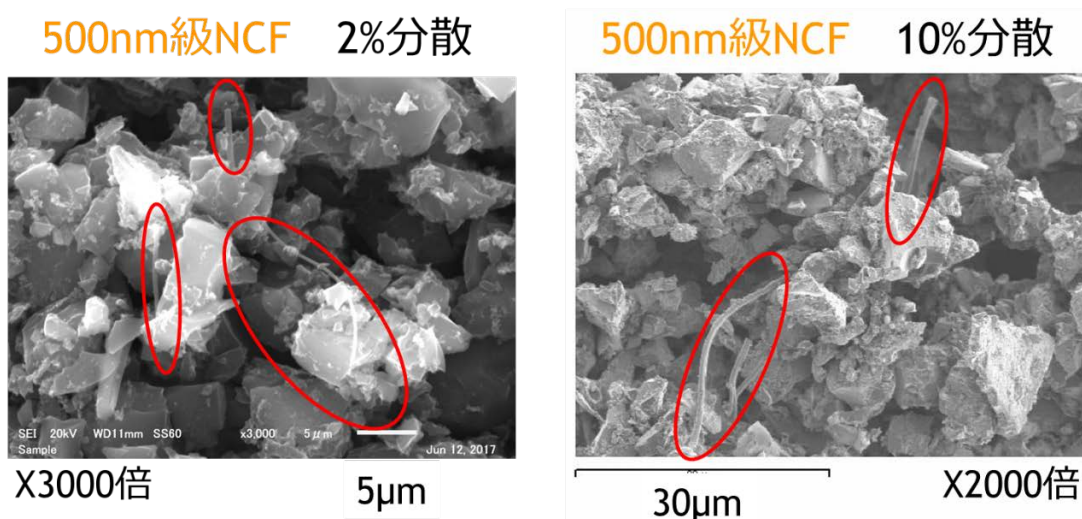


図 2.3.15：500nm 級 NCF を 2wt%、10wt%分散した電極シートの断面の電子顕微鏡写真

⑥ 200nm 級 NCF の電子顕微鏡観察

図 2.3.16 に 200nm 級 NCF を 2wt%分散した電極シートの断面の電子顕微鏡写真を示す。いずれの写真でも NCF の長さは 10 μ m 以下と短かった。このことから、200nm 級

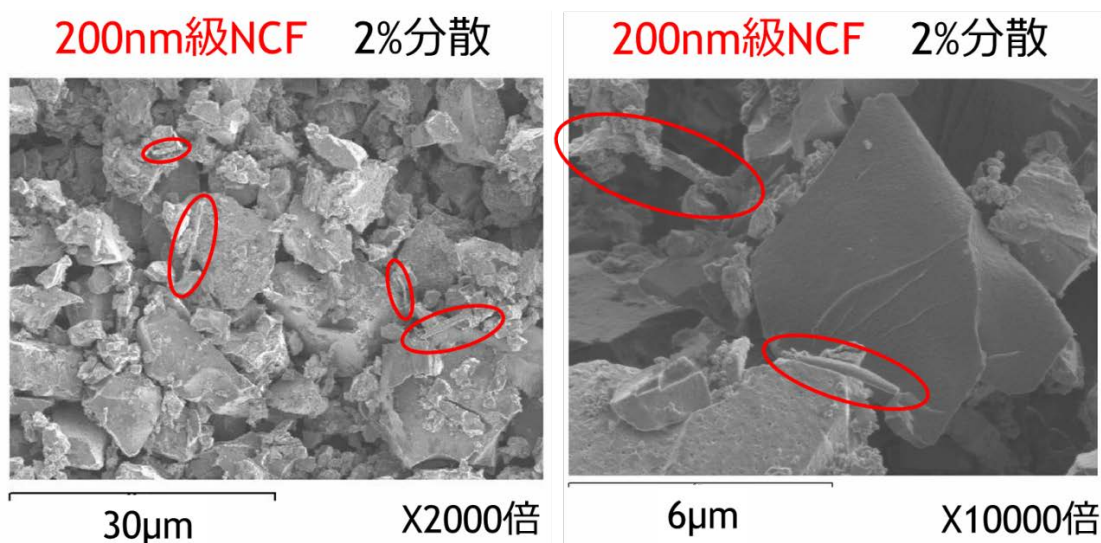


図 2.3.16：200nm 級 NCF を 2wt%分散した電極シートの断面の電子顕微鏡写真

NCF では本研究のコンセプトである「ネットワーク型電極」を形成できていないことが示唆された。

⑥ネットワーク型電極の形成条件

200nm 級 NCF において、500nm 級と同じプロセスを採用していたにもかかわらず、NCF の長さが短くなっていた理由について考察した。スラリー作製前のもとの NCF は十分な長さを有していることを確認している。そのため、スラリー混合工程（遊星ミル）で短く粉砕された可能性が高いと考えられる。つまり、500nm と 200nm の違いは、スラリー混合のための遊星ミル（2000rpm）の攪拌に耐えられる太さを有しているか、いなかの違いによってもたらされたと考えられる。そのため、遊星ミルの攪拌条件を緩和（装置の設定上は十分に実施可能）できれば、200nm 級でもネットワーク型電極を形成できると考えられる。

本課題では、作製した電極シート内部の NCF の分散状況や本数などを電子顕微鏡をはじめとした装置で評価した。その結果、NCF の長さを短くする方法（切断方法）や NCF の太さによりネットワーク型電極の形成に大きな影響を及ぼすことが分かった。本研究では、ハサミによる切断が最も適した NCF 長さを得られること、現状のプロセスでは 500nm 級 NCF が 200nm 級よりも電極中で長さを維持しやすいことが分かった。これらから、本研究で目指す「ネットワーク型電極（1 本の NCF が複数の活性炭粒子をつなぐ構造）」の形成方法を確立できた。

ネットワーク型電極を形成できる条件を見出した。

【3-2】コインセル型キャパシタの試作と性能評価

【3-2-1】コインセル型キャパシタの試作と性能評価

(担当：滋賀県工業技術総合センター)

本研究課題には以下の解決すべき問題があり、順に説明する。

- ①コインセル型キャパシタの試作技術の確立
- ②コインセル型キャパシタの作製条件
- ③バラツキと熟練の影響評価
- ④最適な NCF 分散量の検討
- ⑤電極厚みとキャパシタ容量
- ⑥電極厚みと内部抵抗
- ⑦インピーダンス測定
- ⑦ 内部抵抗の評価

① コインセル型キャパシタの試作技術の確立

コインセル型キャパシタの作製方法は、関西大学の石川先生の指導により習得した。そのプロセスの概要を図 2.3.17 に示す。ただし同一の装置・設備を準備できないこともあり、一部の装置は保有する装置に置き換えている（図 2.3.18）。本研究で最終的に実施したプロセスは、電極シートを所定の円形形状に打抜いた後、真空中で十分に乾燥させて含有する水分を十分に除去し、グローブボックス中でコインセルに組み立てるというものである。これは電極が

水分を嫌うためである。なお作製したコインセル型キャパシタの構造を図 2.3.19 に示す。キャパシタの性能評価は、サポインにて購入した「充放電測定装置」により実施した（図 2.3.20）。

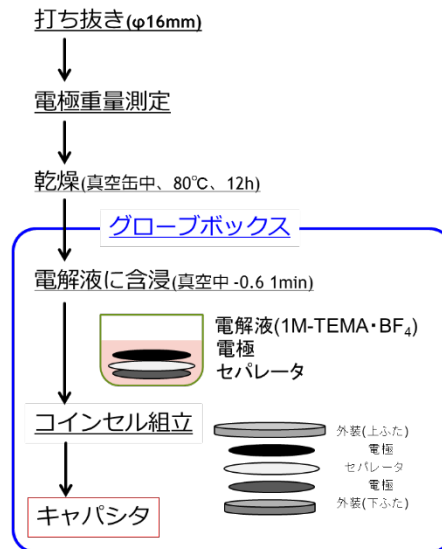


図 2.3.17：コインセル型キャパシタの作製プロセス

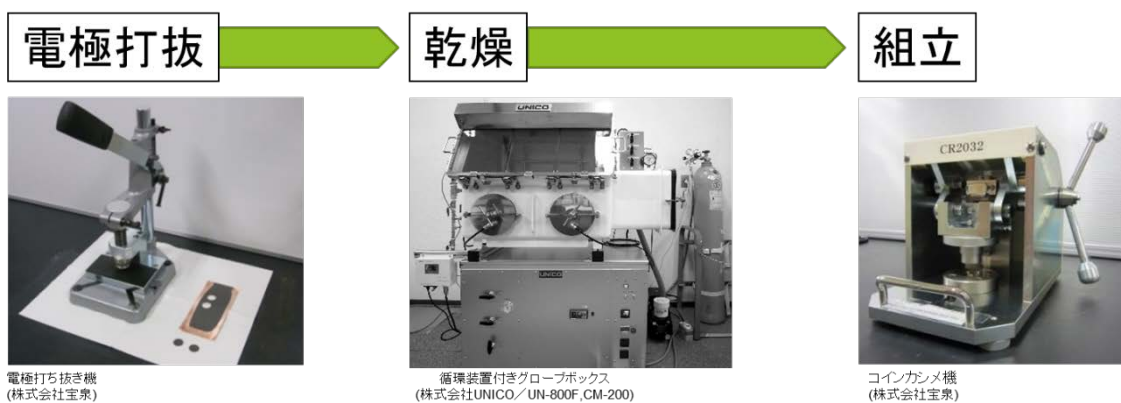


図 2.3.18：コインセル型キャパシタの作製に使用した機器等



図 2.3.19：コインセル型キャパシタの構造

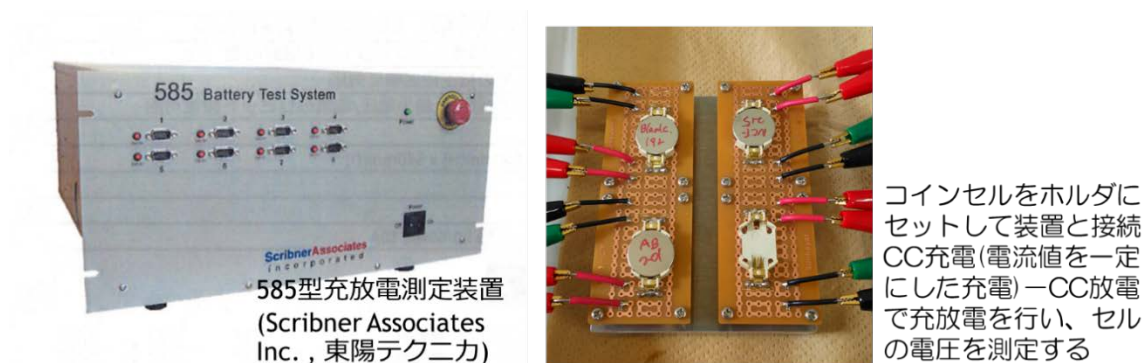


図 2.3.20：コインセル型キャパシタの評価に使用した充放電測定装置と測定ホルダ

本研究では、さまざまな作製条件（パラメーター）を変えてキャパシタを作製し、最適条件の探索を実施した。ただしサンプル間の比較のため、あえて最適ではない条件で比較を実施している場合もある。一例として、電解液の含浸条件（図 2.3.17）は最適でない条件（ -0.6MPa , 1 分）であるがサンプル間の比較実験のために採用した値である。このパラメーターの最適条件は（ -0.95MPa , 10 分）であり、採用すると内部抵抗は約 20%低下する。

②コインセル型キャパシタの作製条件

本研究では、NCF の種類と分散量、電極厚みの違いなどを変えて電極シートを作製し、比較を行っている。その概要を表 2 に示す。その他の条件は共通としているが、これらの共通条件は必ずしも最適条件となっていない場合がある。

●NCFなし（ブランク）

・塗工厚： 31、63、125、188、250 μ m設定

●500nm級NCF

・NCF量： 2、5、10wt%

・塗工厚： 31、63、125、188、250 μ m設定

●200nm級NCF

・NCF量： 0.2wt%、0.5wt%、2wt%

・塗工厚： 31、125、250 μ m設定

※共通

- ・活性炭： PETA
- ・導電助剤： AB 5wt%
- ・アルミ箔： プレーン箔
- ・プレス： 平板プレス
- ・電解液含浸条件： -0.6MPa、1分

表 2.3.2：コインセル型キャパシタに使用した電極シートの作製条件

② ラツキと熟練の影響評価

一連の作業（電極スラリー・シート作製、キャパシタ組立）ごとに、同条件のキャパシタ（ブランク：NCF なし、厚み 125 μ m 設定）を作製し、キャパシタ作製作業の熟練に伴う性能のバラツキを評価した。その 9 回分のデータを表 2.3.3 に示す。

番号	測定塗工厚 (μ m)	内部抵抗 (Ω)	容量 (F/g)
10	85	13.0	169
16	89	14.1	143
22	80	11.5	119
29	76	10.0	126
39	80	13.6	148
46	67	9.6	152
53	77	12.1	148
61	82	14.8	119
69	77	12.3	142
平均	79.2	12.3	141
標準偏差	5.8	1.7	16

表 2.3.3：同条件で作製したキャパシタのバラツキ

その結果、性能（塗工厚、内部抵抗など）のバラツキは $\pm 10\%$ 程度であった。また時間の経過（番号が大きくなるにつれて）に応じた数値の収束は見られず、作業の熟練に応じた系

統的なバラツキの減少は見られなかった。また、同じ条件のサンプルを多数、統計的手法で評価した結果、コインセル型キャパシタの性能には約 10%の誤差を含んでいることが示唆された。

④最適な NCF 分散量の検討

NCF 分散量に対するキャパシタの内部抵抗のデータを図 20 に示す。

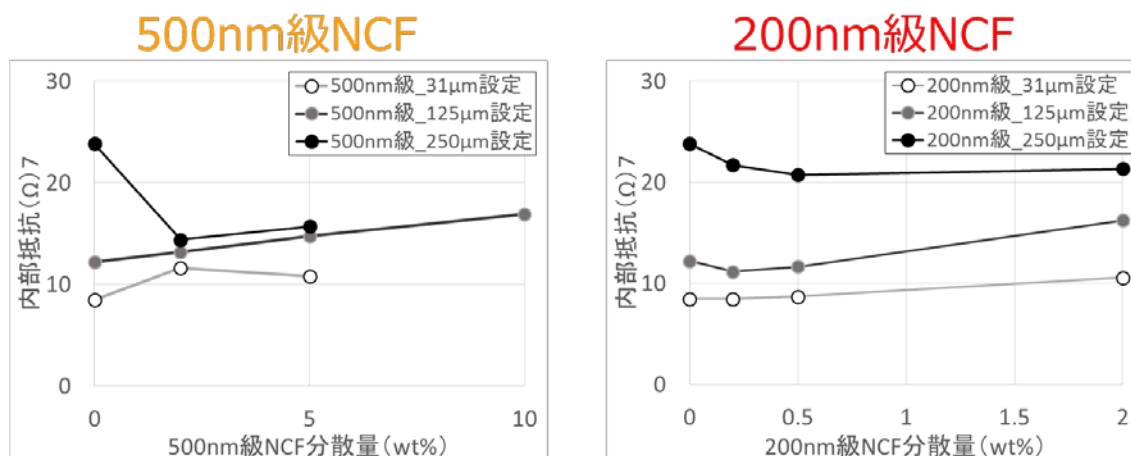


図 2.3.21 : NCF 分散量に対するキャパシタの内部抵抗

電極厚みが薄い場合、NCF の分散量を増やすほど内部抵抗が増加する傾向がみられる。一方、電極厚みが厚い場合は、NCF の分散で内部抵抗が低下する効果が見られた。この効果は電極厚みが厚いほど顕著であり、またネットワーク型電極を形成している 500nm でより効果的に現れている。これらのことから、研究の当初の予想通り、ネットワーク型電極による抵抗低下効果を明らかにできた。

① 電極厚みとキャパシタ容量

図 2.3.22 に、NCF の種類と分散量を変えた場合の電極厚みとキャパシタ容量の関係を示す。左図の青のプロットは NCF を分散しない場合であり、他のプロットは 500nm 級 NCF の分散量を変えた場合、右図は 200nm 級 NCF の分散量を変えた場合のプロットを示す。また図中の緑のラインはこれらの近似直線である。両図ともにほぼすべてのプロットが緑のライン上に乗ることが分かった。一般に、電極厚みが増すほど容量は増加するので、今回の結果もその現象を踏襲している。また NCF の増加は容量低下の原因となるが、NCF

の分散量が極めて少ないこともあり、NCF 添加によりキャパシタ容量が大きく減少する現象は見られなかった。

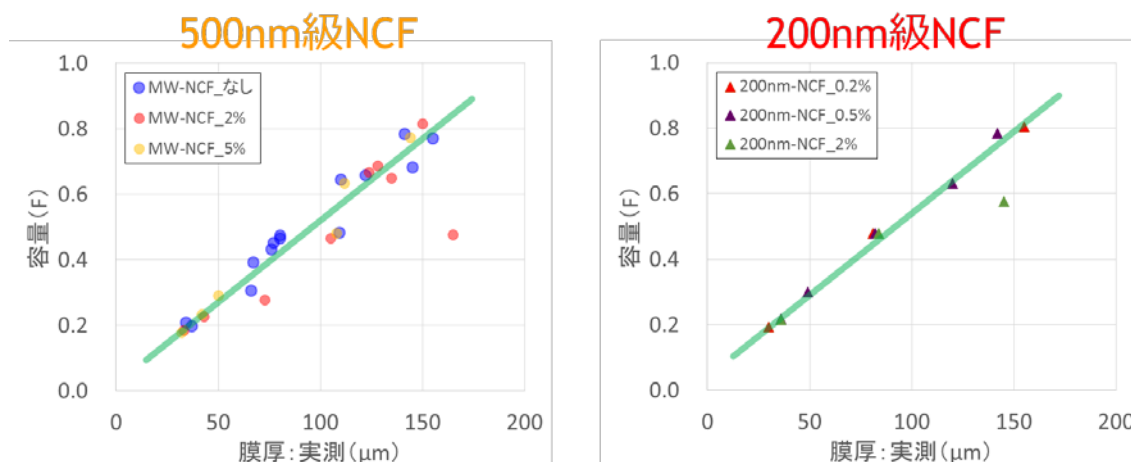


図 2.3.22 : NCF の種類と分散量を変えた場合の電極厚みとキャパシタ容量

② 電極厚みと内部抵抗

図 2.3.23 に、NCF の種類と分散量を変えた場合の電極厚みと内部抵抗の関係を示す。

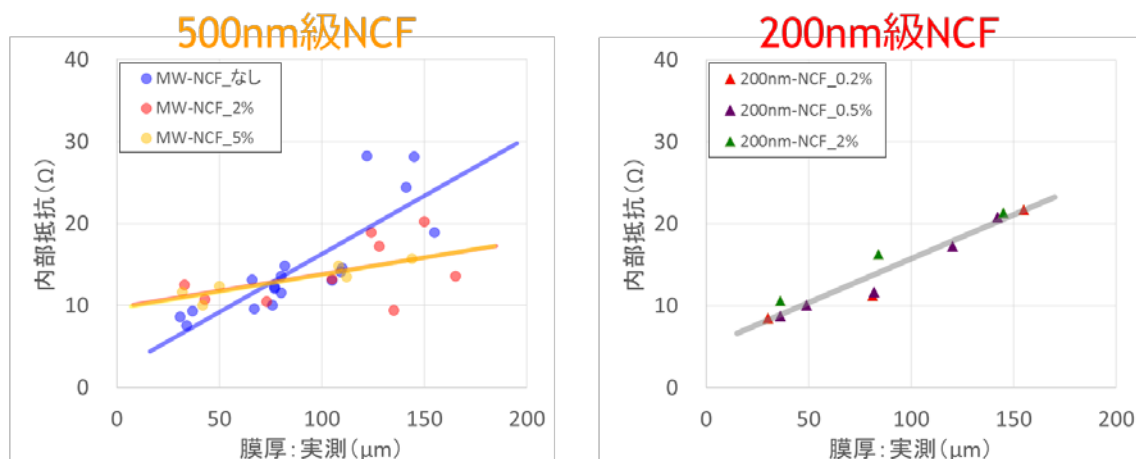


図 2.3.23 : NCF の種類と分散量を変えた場合の電極厚みと内部抵抗

NCF なし、500nm 級 NCF が 2wt% の場合、電極厚みが厚くなると内部抵抗値のバラツキが大きくなることが分かった。これは電極シートの品質が安定していないことを意味している。一方、500nm 級 NCF が 5wt%、200nm 級 NCF を分散した場合、電極厚みが厚くなってもバラツキが小さい。このことはこれらの NCF の分散が電極シートの品質を安定化するのに寄与していることを示唆している。図 2.3.24 に近似線のみを抜き出したグラ

フを示す。電極厚みが厚い領域では、200nm 級に比べ 500nm 級 NCF の方が内部抵抗の低下が顕著であった。これは 500nm 級においてネットワーク型電極が形成されているとの電子顕微鏡写真のデータとも一致している。

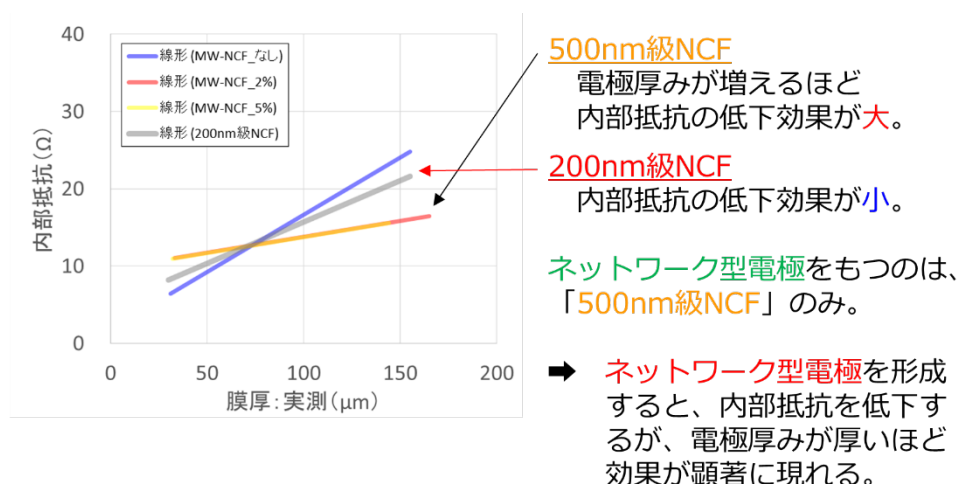
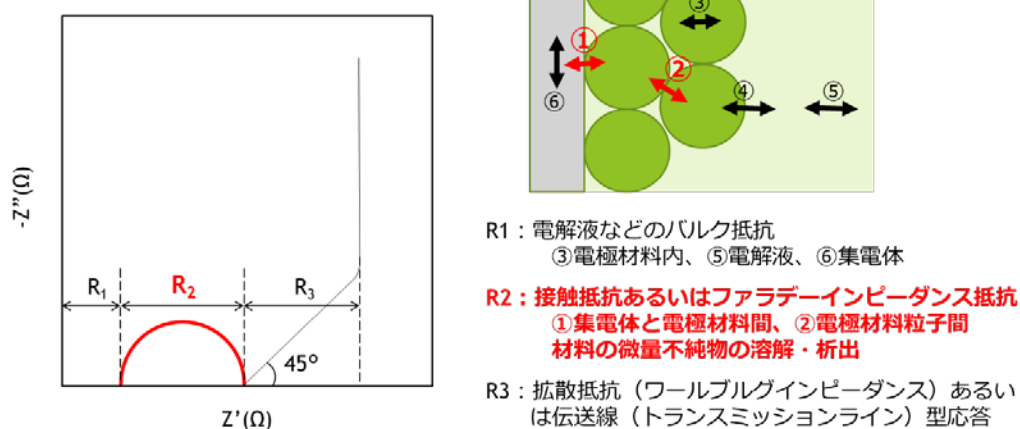


図 2.3.24 : NCF の種類と分散量を変えた場合の電極厚みと内部抵抗 (近似線のみ抜粋)

③ インピーダンス測定

インピーダンス測定の原理を図 2.3.25 に示す。本研究では、ネットワーク型電極によって電極材料粒子（活性炭）同士の抵抗（図中の②）が減少することが見込まれる。この場合、インピーダンス測定の結果（cole-cole プロット）では半円に相当する部分（赤字： R_2 ）が小さくなるが見込まれる。

典型的な電気二重層キャパシタでは



参考：第44回電気化学講習会 電気化学測定の切り札－交流インピーダンス法の基礎から実例まで－

図 2.3.25 : インピーダンス測定の原理

電極厚みを変えて作製した 200nm 級 NCF0.2wt%を分散させた電極シートで作製したキャパシタの cole-cole プロットを図 2.5 に示す。電極厚みが減るに従い内部抵抗 R_2 が減少する様子が見られる。これは電極厚みが減ることによって活性炭粒子間の接触も減っていることで説明できる。

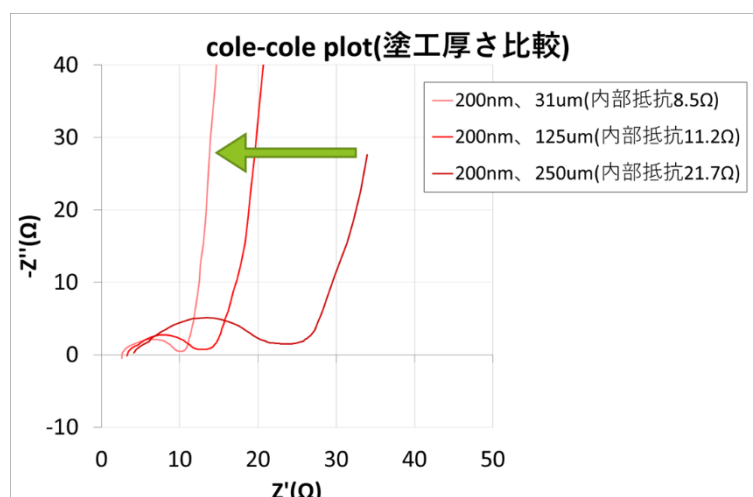
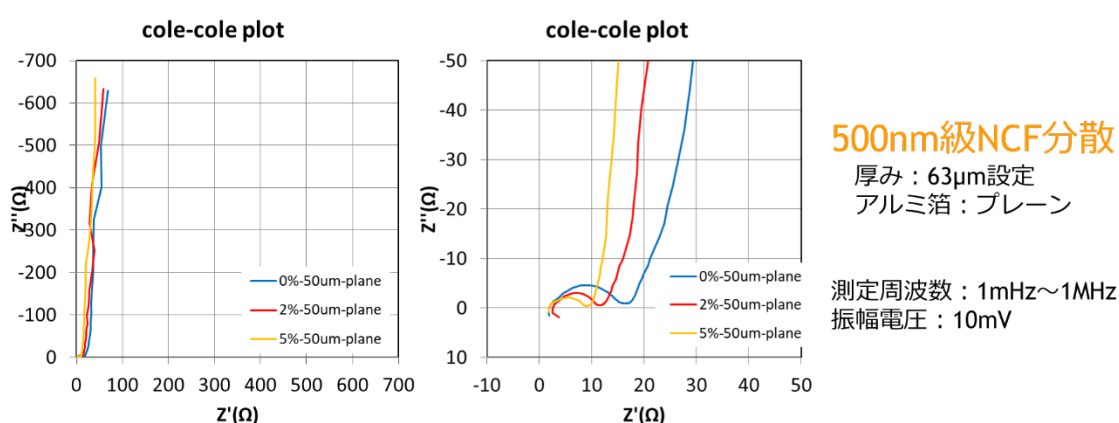


図 2.3.26：電極厚みを変えて作製した電極シートで作製したキャパシタの cole-cole プロット

次に、電極厚みを $63\mu\text{m}$ 設定にした場合で、500nm 級 NCF の分散量を変えた時の cole-cole プロットを示す。NCF の分散量が増えるに従い R_2 に相当する半円が小さくなっている。このことから NCF を分散させることにより、活性炭粒子同士の接触導電の一部が NCF による導電に置き換わっていると考えられ、NCF の分散効果（ネットワーク型電極）



の効果が得られたと考えられる。

図 2.3.27：NCF の分散量を変えた時の cole-cole プロット

図 2.3.28 に電極厚みを $250\mu\text{m}$ 設定にした場合の、NCF 分散無し、200nm 級と

【公開版】

500nm 級の比較を示す。このように電極厚みが厚い場合、 R_2 を減らすためには、500nm 級 NCF では 5%もの量の NCF 分散が必要であるが、200nm 級 NCF では僅か 0.2%の分散でより低抵抗となる結果が得られた。これは、NCF が細くなることにより重量比で分散量が 10 分の 1 以下になっても、分散本数としては十分に分散していることを示している。

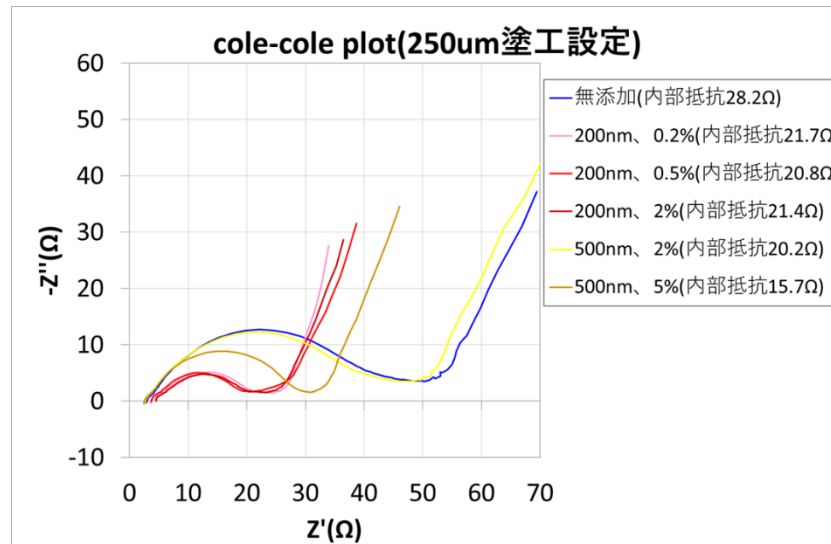


図 2.3.28：電極厚みを 250μm 設定にした場合の cole-cole プロット

⑧内部抵抗の評価

本研究課題の研究目標はコインセル型キャパシタの内部抵抗で 0.1mΩと想定している。なお一般的なキャパシタでは、電極厚みは 100μm 程度で内部抵抗は約 1mΩである。

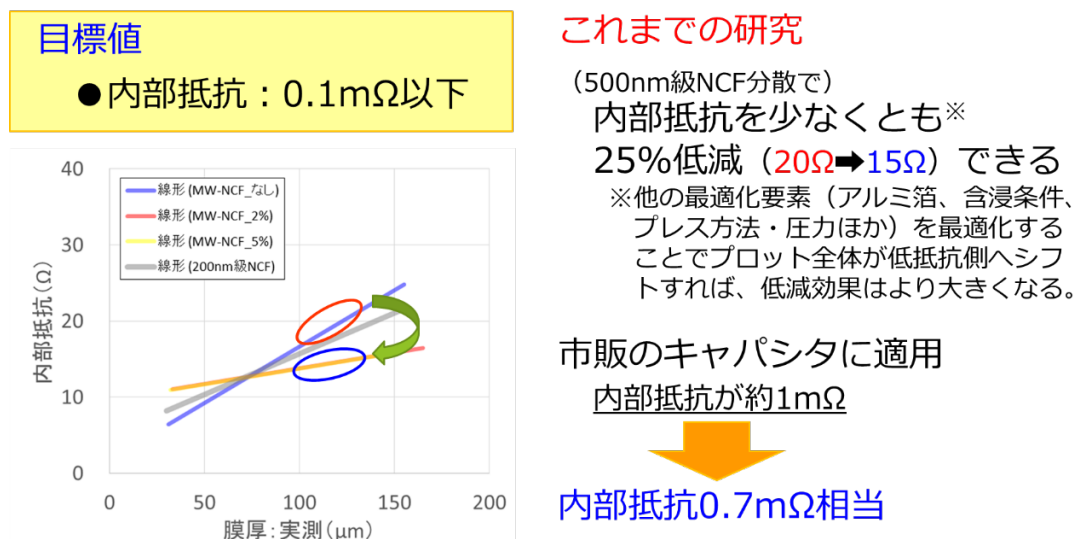


図 2.3.29：NCF 分散による内部抵抗の減少見込み

【公開版】

上記の図 2.3.29 のように、電極厚みが $100\mu\text{m}$ より少し熱い領域では、NCF の分散によるネットワーク型電極の効果で、内部抵抗が約 25%低下することが分かっている。これを市販のキャパシタに適用すると、 $0.7\text{m}\Omega$ に相当する。

本研究ではサンプル間の比較を重視するために最適条件が明らかとなってもその条件を採用せずに、キャパシタ特性を測定してきた。仮に上記の結果に、最適条件を適用した場合を検討する。表4に記載するように、集電体として使用したアルミ箔を DLC コートしたアルミ箔に変えることで内部抵抗が約 3 分の 1 になり、電解液の含浸条件を最適化することで 20%の内部抵抗の低下効果が分かっている。こうした効果が全て得られるとすると、その内部抵抗値は $0.2\text{m}\Omega$ となる。

●導電性DLCコーティングアルミ箔の採用

・特徴： DLC片面コーティング、膜厚 200nm
表面状態 親水性

同条件 (MW-NCFなし、電極厚み $63\mu\text{m}$ 設定)		処理なしプレーン のアルミ箔 (厚み： $66\mu\text{m}$)	大木工芸DLCコー トのアルミ箔 (厚み： $55\mu\text{m}$)
電流密度 $2.5(\text{mA}/\text{cm}^2)$	内部抵抗 (Ω)	13.1	4.8
	重量比容量 (F/g)	142.6	152.9
	容量 (F)	0.31	0.31

●電解液含浸条件の最適化

12.3 Ω (-0.6MPa,1分) から9.6 Ω (-0.95MPa,10分) まで20%低下

表 2.3.4：プロセスの最適化により得られる内部抵抗の減少見込み

本研究で採用したスラリー混合条件（遊星ミル： 2000rpm ）では 200nm 級 NCF は混合中に切断され十分に長さを持つことはできなかったが、プロセスの最適化により 200nm 級 NCF で理想的なネットワーク型電極を構築できるなどの後押しがあれば、内部抵抗 $0.2\text{m}\Omega$ を $0.1\text{m}\Omega$ に下げることは決して難しくはない。

開発目標値である $0.1\text{m}\Omega$ を達成できる可能性は十分にある。

【3-3】自動車用大容量キャパシタの試作、性能評価

【3-3-1】自動車用大容量キャパシタの試作、性能評価

（担当：(株)大木工藝、(TOC キャパシタ(株)、(株)村田製作所）

本研究課題には以下の解決すべき問題があり、順に説明する。

- ①量産化の検討
- ②量産設備を用いた試作
- ③スラリー作製と塗工のスケールアップ試験
- ④性能評価用ラミセル型キャパシタの試作・評価
- ⑤大容量キャパシタの性能評価

①量産化の検討

自動車用大容量キャパシタとして利用するには、量産化（大規模化）が不可欠である。本研究では以下について量産化工程について検討した。

●設備面の体制確立

実験設備での試作条件（バッチ式）が量産設備での試作条件（連続式）に移行できるかを検討するため試作。
（必要なスラリー量、乾燥条件、シート品質etc）

●スケールアップ試験（スラリー調合、電極シート作製）

コインセル型キャパシタ： 必要なスラリー 2g
大容量キャパシタの量産： 必要なスラリー 600g
➡ 本研究のレシピを300倍にスケールアップして実施。

●性能評価用ラミセル型キャパシタの試作

自動車用と同じラミセル型キャパシタにした場合の性能評価
評価は関西大学石川研究室で実施

②量産設備を用いた試作

量産化に必要な設備面について検討を実施した。その結果、外部のレンタルラボにて量産機（連続式装置）を利用できることが分かった。これまでの実験では、あくまでもバッチ式と呼ばれる少量の試作であるが、量産機では使用できる機械やスラリーに制約がある。

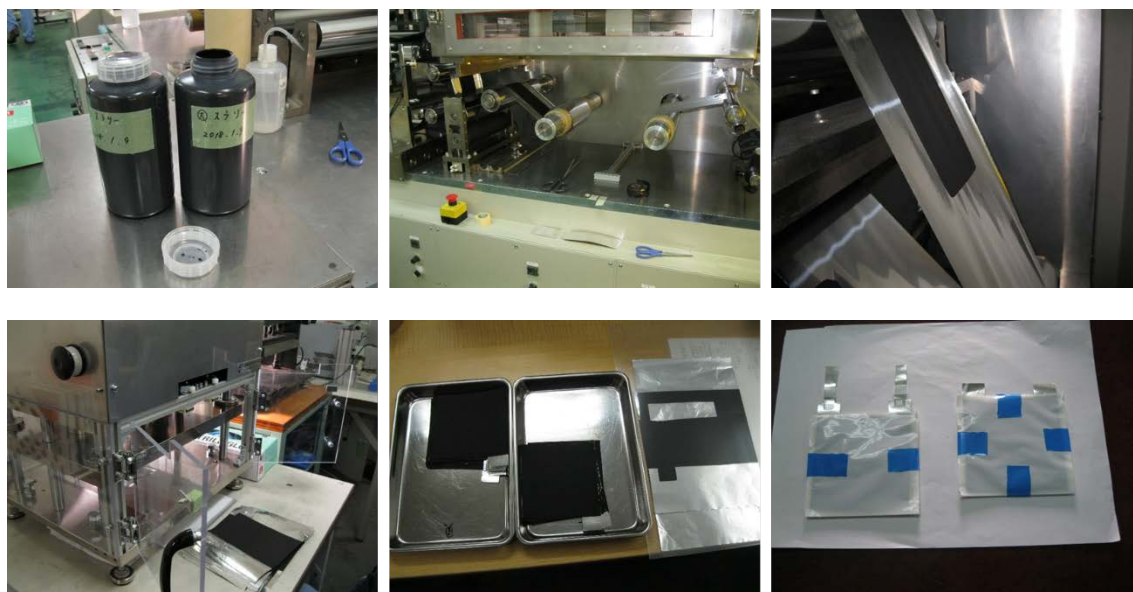


図 2.3.30：レンタルラボの量産装置と試作の様子

実際に量産機を用いて、一般的なスラリーで電極シート及びラミセル型キャパシタを作製した。使用した機器類の写真を図 2.3.30 に示す。これらの試作を通じて、最低限必要なスラリー量や乾燥条件など小型キャパシタの場合と異なるプロセスについて確認を行った。



図 2.3.31：量産装置で試作したラミセル

量産設備を用いることで実験装置を使った場合と異なるプロセスを採用する必要がある。また最低限 1L 程度のスラリーが必要であり、実験規模のスラリーをスケールアップする必要がある。試作した 150F 相当のラミセルを図 2.3.31 に示す。

③ スラリー作製と塗工のスケールアップ試験

本研究で開発した電極スラリーのレシピを使って電極シートを作製するスケールアップ試験を実施した。下記は、スケールアップをするに際して変更および留意した部分である。大

【公開版】

きな変更としてはスラリーの攪拌が遊星攪拌から機械攪拌に、平板プレスからロールプレスとなった。スラリーの調合および電極シートの作製の様子と手順を図 2.3.32、図 2.3.33 に示す。

なお、このスケールアップ試験では、NCF を分散しない組成にて電極シートを作製した。また、ロールプレスのある場合とない場合の電極シートを作製できたので、コインセル型キャパシタに加工してキャパシタ特性を測定することでロールプレスの効果を検討した。



●スラリー作製

- ・本研究のレシピを**300倍にスケールアップ**
- ・PETAとABをアルコール中で均一に混合・乾燥
- ・遊星ミル → 機械攪拌機

●電極シート作製

- ・スラリーの粘性などの問題なく塗工可能
- ・平板プレス → ロールプレス
(ロールプレスをしないう電極シートも作製)

●評価

- ・作製した電極シートでコインセルを作製し、評価
- ・**ロールプレスの有無**について評価

図 2.3.32：本研究で開発したレシピによる、スラリーの調合および電極シートの作製の様子

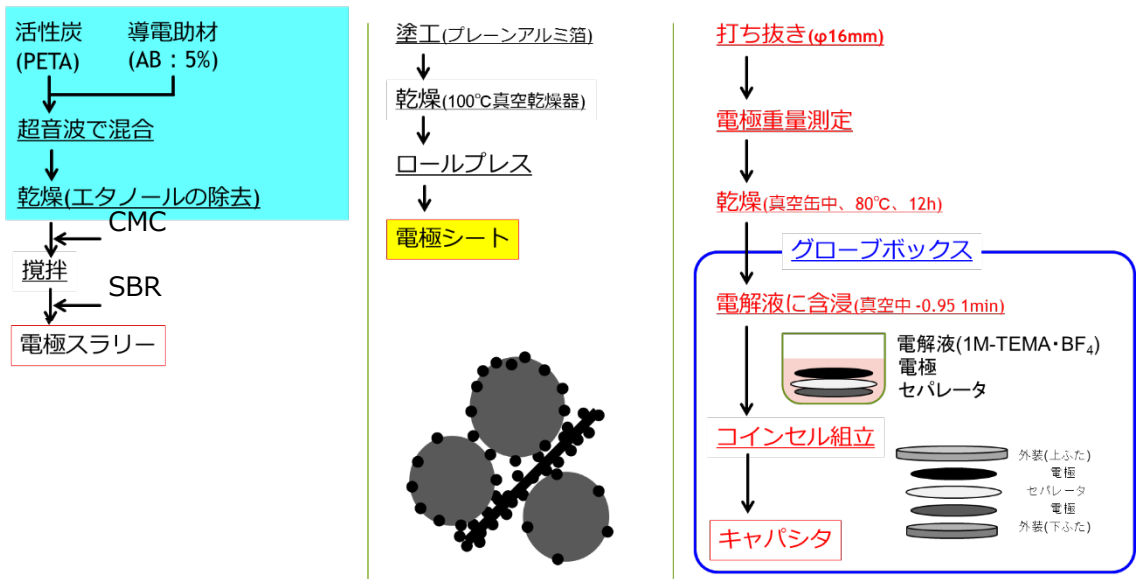


図 2.3.33：スケールアップ試験で使用した電極スラリー・シート・キャパシタの作製手順

コインセル型キャパシタに加工したのちのキャパシタ特性を表5に示す。今回の電極シートでは、ロールプレスをしないものの内部抵抗が最も高くなった。参考に平板プレスの場合のキャパシタ性能を記載する。理由は不明であるが、プレス圧が高くなる（ロールプレス＞平板プレス＞プレスなし）につれて内部抵抗が高くなっている。このことから電極シートを作製する場合には、プレス圧の条件が極めて重要であることが示唆された。

表 2.3.5：スケールアップ試験で試作したコインセル型キャパシタのキャパシタ特性

ロールプレス	電極の厚み μm	内部抵抗 Ω	容量 F	容量 F/g
なし	71	7.9	0.42	154
あり	66	17.9	0.40	148
参考 平板プレス (9回平均値)	79.2	12.3	0.44	141

④性能評価用ラミセル型キャパシタの試作・評価

上記の②量産装置の確認を兼ねたラミセル型キャパシタの試作、③開発したスラリーのレシピが大量生産に適用できるかを確認するスケールアップ試験の結果、今後解決が望まれる点があるものの、大容量キャパシタ（ラミセル型キャパシタ）を試作できるノウハウは確保できた。

【公開版】

一方で、試作したラミセル型キャパシタを評価できる体制は確保できていないことから、NCF を分散したラミセル型キャパシタを試作し、性能評価を実施する必要がある。ただし、あまりにも大容量の場合は評価装置の制限もありキャパシタ特性を評価できないことから、ラミセル型キャパシタの作製と評価で実績のある関西大学石川先生に作製方法の指導を仰ぎ、作製したラミセル型キャパシタの評価をお願いした。

ラミセル型キャパシタを試作するにあたり、実施した条件等を下記に示す。今回、200nm 級の NCF を使用し、NCF を分散するものとししないものの 2 種類を作製し、ラミセル型キャパシタの場合に NCF の分散効果についても評価を行った。

●スラリー作製

- ・本研究のレシピを4倍にスケールアップ
- ・200nm級NCFを0.5wt%分散、分散しないものを作製

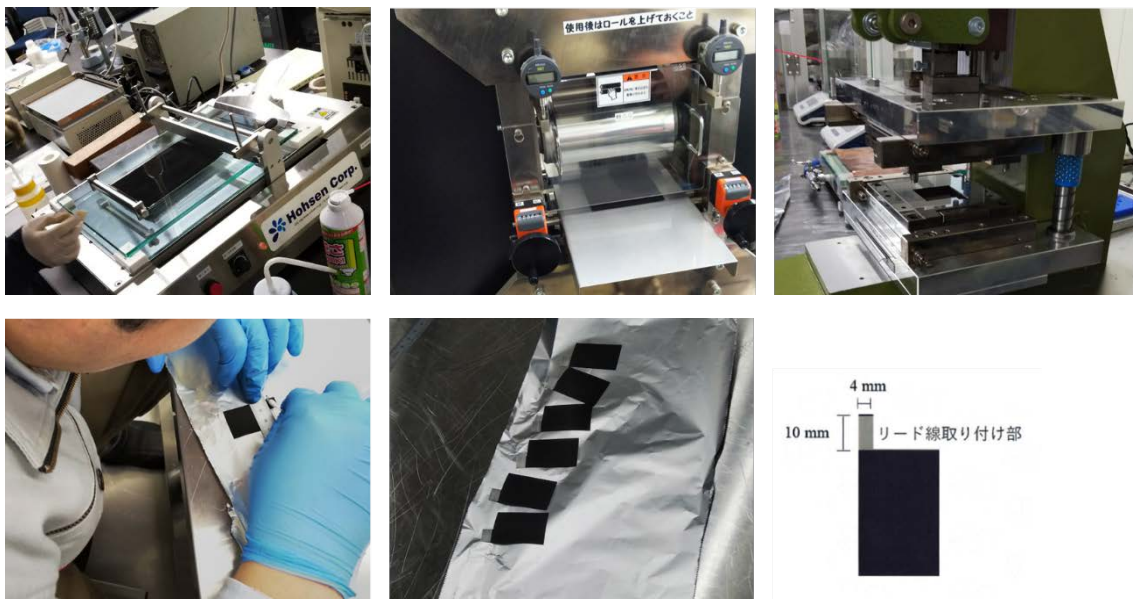
●電極シート作製

- ・エッチドアルミ箔を使用
- ・平板プレス → ロールプレス
- ・電極サイズ 26×40mm

●評価

- ・ラミセル型キャパシタ： 関西大学でキャパシタ特性を測定

実際に電極シートおよびラミセル型キャパシタの作製の様子を図 2.3.34 に示す。



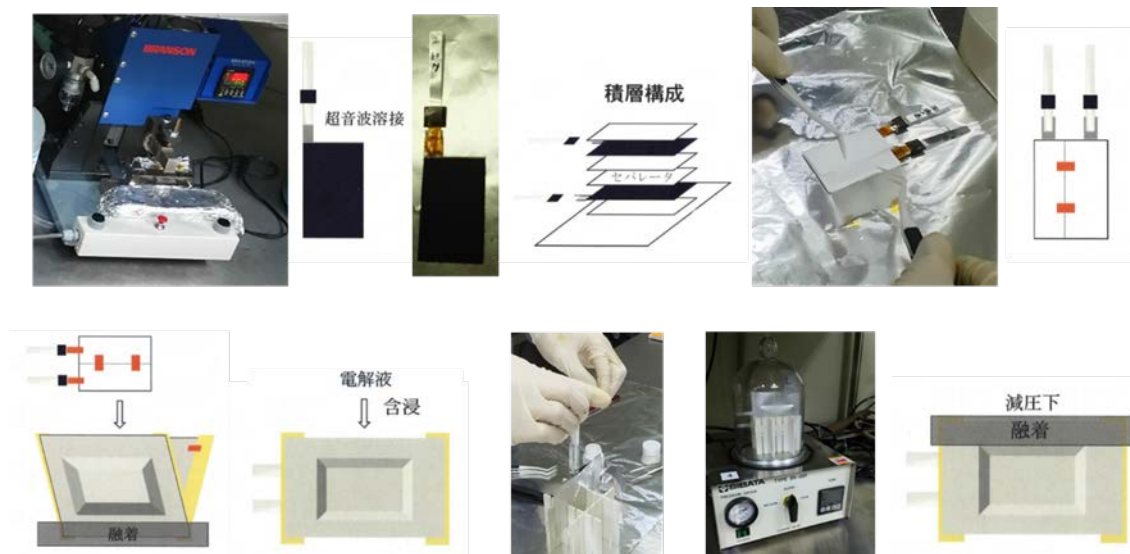


図 2.3.34：ラミセル型キャパシタの模式図と作製の様子

図 2.3.35 に性能評価用ラミセル型キャパシタの試作・評価で使用した電極スラリー・シート・キャパシタの作製手順を示す。

表 2.3.5 に、関西大学の石川研究室で作製したラミセル型キャパシタのキャパシタ特性を示す。大学では、NCF なし、200nm 級 NCF0.5%分散のそれぞれについて 3 個のラミセル型キャパシタを試作したが、そのうち 2 個のキャパシタ特性の測定を大学にて実施した。内部抵抗については、1 個目と 2 個目でやや値のバラツキが見られたため、2 個の平均値にて比較を行った。200nm 級 NCF はこれまでの研究で、十分なネットワーク型電極を形成していないことが懸念されているが、内部抵抗を比較すると 200nm 級 NCF を 0.5%分散したもので、十分に内部抵抗が低下している。コインセル型キャパシタの場合、内部抵抗のバラツキが 10%程度と見積もられていることを考えると、今回の低下の幅は約 20%であることから、誤差の範囲を超えて有意に内部抵抗が減少していることが示唆された。

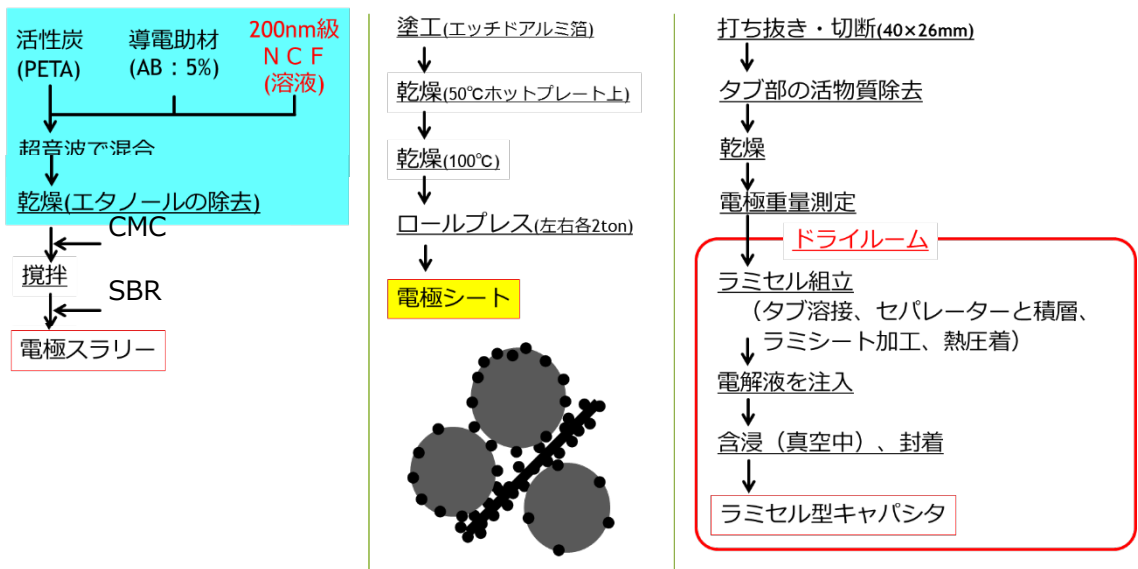


図 2.3.35：性能評価用ラミセル型キャパシタの作製手順

※関西大学で作製したラミセル型キャパシタの測定結果

NCFなし		1個目	2個目	平均
電流密度 2.5(mA/cm ²)	内部抵抗 (Ω)	2.91	1.92	2.4
	容量 (F)	3.27	3.56	3.4
200nm級NCF 0.5%		1個目	2個目	平均
電流密度 2.5(mA/cm ²)	内部抵抗 (Ω)	2.27	1.77	2.0
	容量 (F)	3.66	3.79	3.7

表 2.3.5：関西大学で作製・評価したラミセル型キャパシタの測定結果

⑤大容量キャパシタの性能評価

ラミセル型キャパシタを用いた大容量キャパシタの研究目標は、

- 容量：10000F
- 内部抵抗：0.05mΩ以下
- 放電時間 (ΩF＝秒)：0.5 秒

である。この目標値に対して、現在までの成果として、

- ・NCF を分散することで、内部抵抗を 20%低減できる
- ・150F に相当するラミセル型キャパシタの作製技術の確立

ができています。

目標値の 10000F の容量は市販されている容量を超える大容量であるが、これを実現するには、複数の 1000F クラスのキャパシタを並列化する必要があります。仮に本研究で作製した 150F クラスのキャパシタを用いると、70 個ものキャパシタを並列化しなければならない。この場合、問題なく並列化することは極めて難度が高く、実用的とは言えない。残念ながら、現時点で目標値に設定した大容量キャパシタを作製する技術を確保できていない。

しかし、これまでの研究で、ネットワーク型電極を形成しない不完全な 200nm 級 NCF であっても、NCF を分散すると 20%程度の内部抵抗を下げることが分かっている。計算では、市販の 1000F 級キャパシタ（内部抵抗は約 $1\text{m}\Omega$ ）の内部抵抗は 20%下がり「 $0.8\text{m}\Omega$ 」になる。10000F 級キャパシタを 1000F 級キャパシタの並列化で作製すると、内部抵抗は約 $0.08\text{m}\Omega$ となる（1000F キャパシタ 10 個で並列化すると抵抗は $1/10$ になるため）。またこの場合の放電時間は $10000\text{F} \times 0.08\text{m}\Omega = 0.8\Omega\text{F} = 0.8$ 秒となる。それでも目標値の $0.05\text{m}\Omega = 0.5$ 秒にはわずかに届いていない。しかし、

**理想的な NCF（ネットワーク型電極を形成する 200nm 級 NCF）を
最適分散できれば、目標値を十分に達成できる。**

今後は、キャパシタメーカーに NCF をサンプル提供し、性能の検証を働き掛ける。現時点では、NCF の量産に時間を要すほか、キャパシタメーカーによる製品を用いての検証依頼に対して回答を待っている段階であるが、最終的な本研究の目標達成には「実際の製品に対して NCF を適用した場合の値」をもって確認することが望ましいと考えている。

第3章 全体総括

3-1 研究開発総括評価

本研究開発は 電気自動車に適合した瞬発力に優れた「電気自動車用キャパシタ」を開発することを目標にナノカーボンファイバー（NCF）と呼ぶ新炭素材料を開発、このNCFを使用するネットワーク電極と称する「低抵抗・瞬発力」を実現する電極構造を提案、開発する。

NCF 作製には 形状制御、量産性に優れるコットンキャンディ法による細く長い NF を作製、マイクロ波適用炭化技術により 目的の NCF を作製し低抵抗構造電極の「ネットワーク電極」に適用した。この電極を用いたキャパシタを作製、評価し瞬発力に優れる低抵抗キャパシタを確認した。

内容を整理すると

- 1) コットンキャンディ法によるNF作製と量産技術
- 2) マイクロ波技術適用炭化技術によるNCF作製
- 3) ネットワーク電極適用のキャパシタ作製・評価

このように NF, NCF 電極材料開発から開発材料を適用した低抵抗電極を作製し電極厚増加に対しキャパシタ内部抵抗抑制効果を持つなどの低抵抗キャパシタが開発できた。

評価として NF 作製, NCF 作製、「キャパシタ作製、評価」の各項目の研究成果達成は、本論に示す通りであるが 本研究では、材料開発からデバイス開発まで「チーム活動」により一貫して進められ材料特性（物性、表面特性、形状等）を検討しスラリー作製、電極等のデバイス構造作製に生かされている。

実用化に向けての生産、販売活動（ユーザーとの交換）において材料からデバイス作製までの技術的、製造的なここで得られたノウハウは貴重な財産として生かされるものと期待される。

3-2 事業展開に向けて

ナノファイバー（NF）、ナノカーボンファイバー（NCF）、電極作製技術（スラリー作製技術）において特徴ある材料、製造技術開発を進め固有技術（知的財産的）を得るとともに量産技術（装置）についても確認できている。

【公開版】

最近の市況を見ると欧州、中国、インドなど 2030 年よりエンジン車より電気自動車型への移行を鮮明にしている。その為各方面で電気自動車への技術移行が鮮明になっている。

- キャパシタメーカー等へのサンプル提供、評価、量産
- 必要追加研究の検討
- 量産設備計画

を計画的、総合的にすすめ事業化を加速する。