

2. 1. 3. 2 電界紡糸法における繊維高機能化技術の開発(成果・解決法)

(イ) 繊維高機能化技術の開発

(i) 実験機および評価用試料作成装置による超極細繊維材料の高機能化

ナノ構造制御をはじめとする制御技術、被覆技術、複合化技術、ボイド化技術、中空糸化技術、固定化技術、再配列化技術、分散化技術等の繊維高機能化技術の開発をした。

(ii) 大型装置による高機能化超極細繊維材料の開発

平成20年度からこれまでに得られた知見を基に使用する各種電解溶液において、導電性ポリマーから大量にナノファイバーを作製する装置のシステムを検証し、装置の試作を行った。また 材料として溶液系のみならず固体系にも範囲を拡げ、熔融電界紡糸を可能とするシステムを構築するための設計を行い新たに繊維高機能化技術の開発を行った。各種装置に対する知見をもとに一度に数種類の材料を同時に電界紡糸することが可能となる。数種類材料における各機能（強度、密着性、抗菌性等）を持つナノファイバーを同時に多量に成形可能となるシステムの構築を行い、高機能化技術開発の促進をはかった。

吐出挙動及び巻き取り挙動の検討を行い高機能性超極細繊維の高品質化を図った。次図に電界紡糸吐出挙動解析用装置を示す。



図 2. 1. 3. 2-1 電界紡糸吐出挙動解析用装置

超極細繊維を高品質で連続運転を可能にする各種ノズルの開発に伴いノズルへの供給量の検証を行った。平成22年度においては静電熔融大型装置を導入することにより材料として溶液系のみならず固体系にも範囲を拡げ、静電熔融紡糸を可能とした。次図に静電熔融紡糸装置を示す。

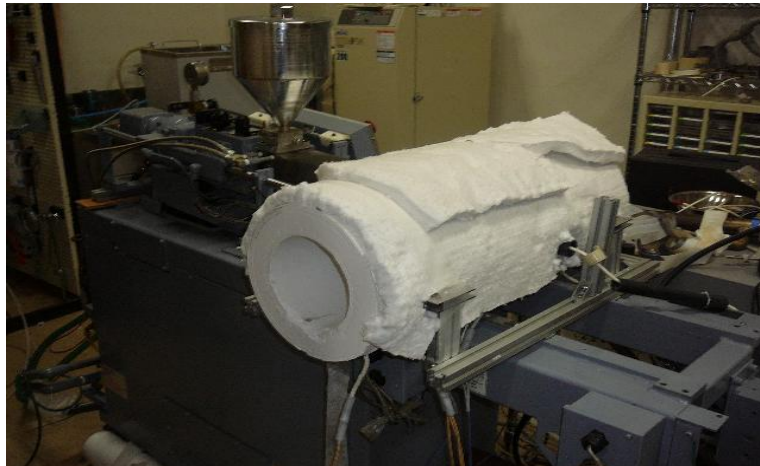


図 2.1.3.2-2 静電溶融紡糸装置

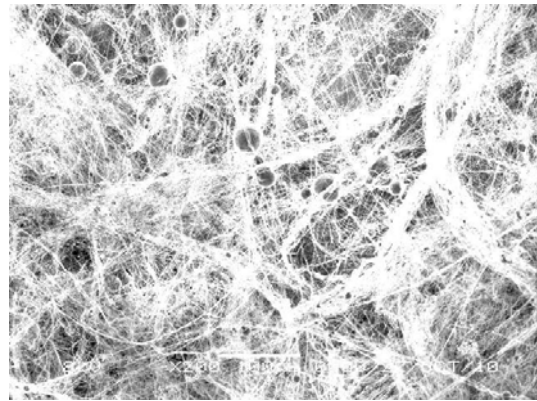


図 2.1.3.2-3 紡糸したナイロン綿

電解質不織布は超超純水製造等に利用される等、ナノファイバーの高機能化には必要不可欠である。しかしながら紡糸溶液の電気伝導度が高いことから、通常の方法では大量生産が困難である。ここでは縦型ロータリーシリンダーを用いて多量に成形可能となるシステムの構築を行い幅50 cm長さ1000 cm厚さ50 μm の不織布を連続製造した。当初は1時間連続電界紡糸であるが、ノズルの改良等により最終的には紡糸時間を8時間連続にすることが可能となった。

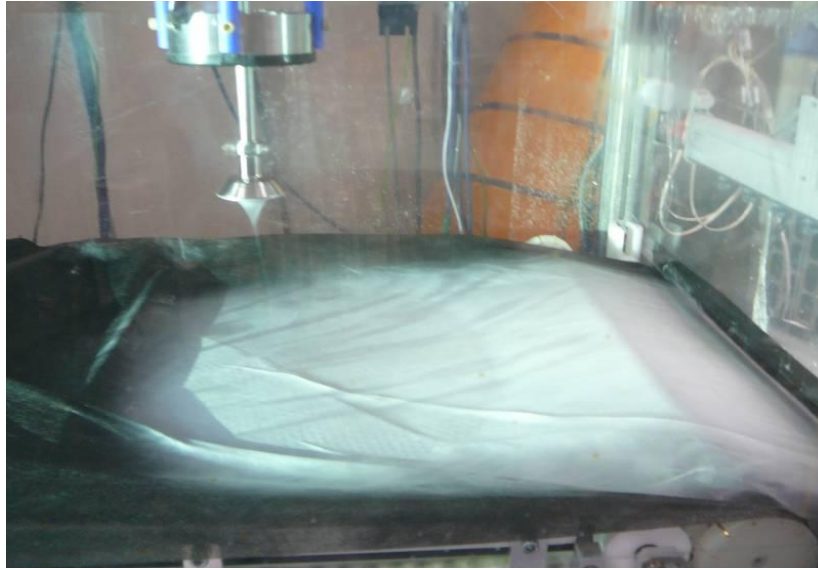


図 2. 1. 3. 2-4 縦型ロータリーシリンダーを用いた電解質不織布の製造

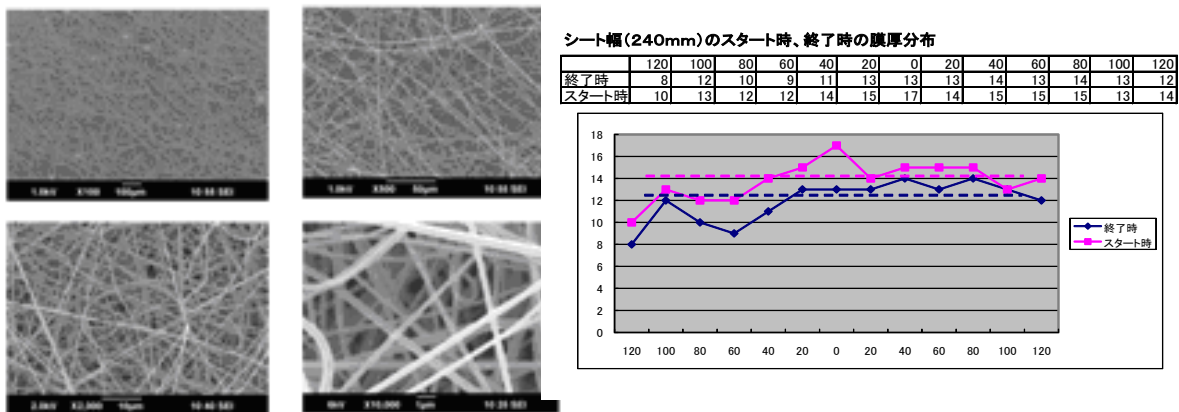


図 2. 1. 3. 2-5 電解質不織布の SEM 画像および製造膜厚の均一性

(ロ)高電場下における高分子溶液物性の評価・計測

高分子や無機材料の溶液物性とは溶液の粘度や伝導度等のことであり電界紡糸法における超微細繊維の直径、構造、形態、製造速度等に重大な影響を及ぼす。現在、溶液物性は超極細繊維や超極細構造繊維の物性や構造を制御する最も重要な因子の一つであることが確認されている。

特にここでは高電場下における高分子溶液物性の評価・計測にあたり電界紡糸プロセス下での評価・計測を主体として行った。まず電場強度一定条件下の電界紡糸プロセスにおける紡糸距離の繊維径への影響を求めた。次図に計測系を示す。

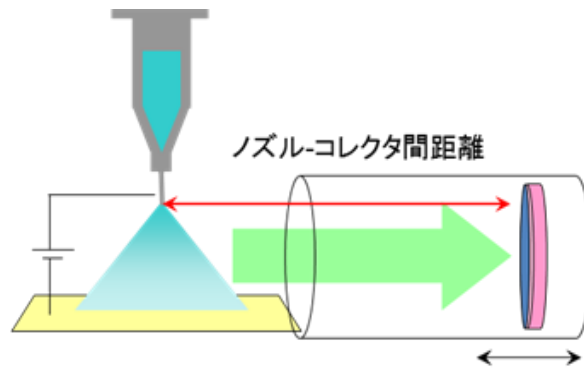


図 2.1.3.2-6 紡糸距離（ノズル-コレクター間距離）の定義

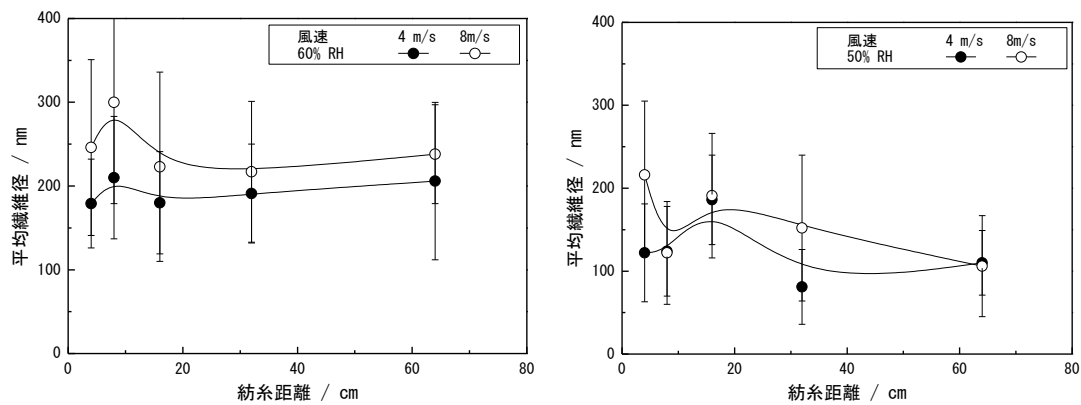


図 2.1.3.2-7 平均繊維系に及ぼす紡糸距離影響（1）

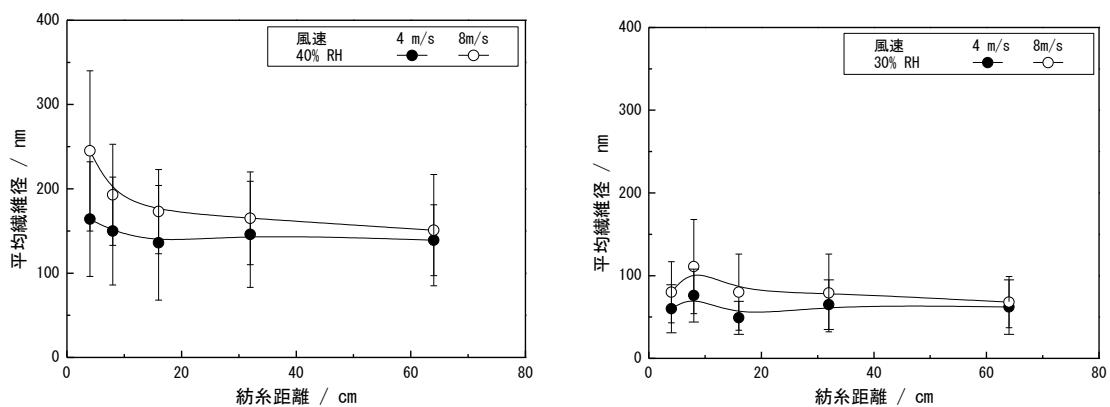


図 2.1.3.2-8 平均繊維系に及ぼす紡糸距離影響（2）

以上の結果から電場強度一定条件下の電界紡糸法によって作製した繊維の直径は、紡糸距離の増加に伴って減少した。また湿度 50%RH の環境下では、繊維の固化時間（約 80 ms）を推定でき、湿度 30、60%RH では繊維の固化時間（約 30 ms）と非常に短いことが明らかとなった。

電場強度一定条件下の電界紡糸プロセスにおいてノズルの材質による紡糸状態を検討した。紡糸溶液の濡れ性はステンレス製が大きく PTFE 樹脂製は小さい。ステンレス製ノズルでは

先端にジェットが1本、PTFE樹脂製ノズルでは10本前後のジェットが生じ、ノズル素材によって紡糸状態が影響を受けることが明らかになった。

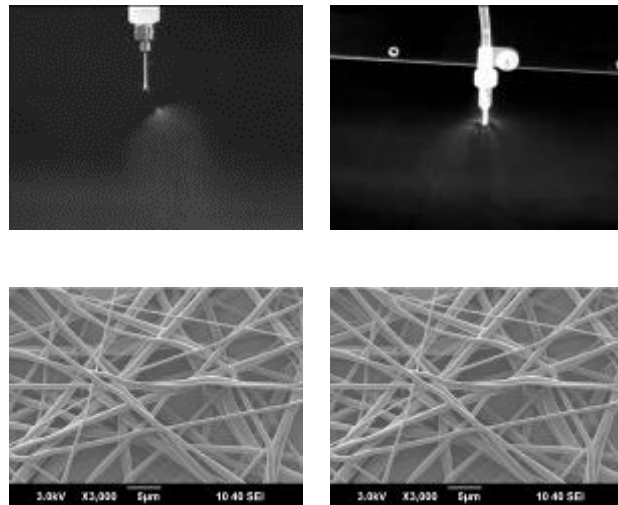
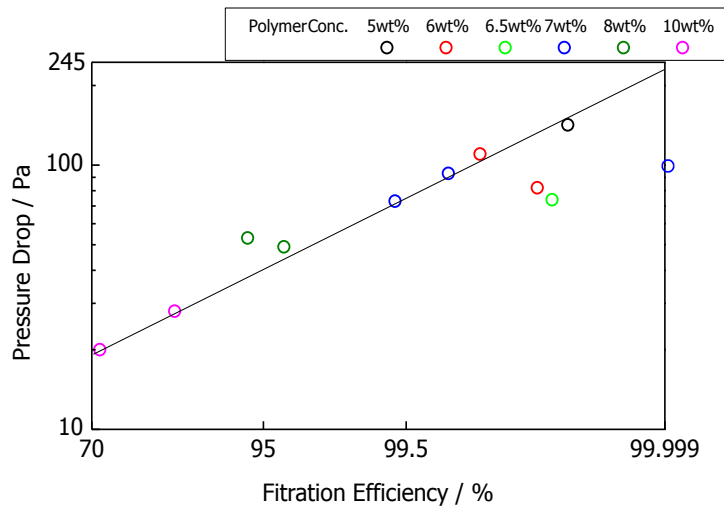


図 2.1.3.2-9 電界紡糸プロセスにおけるノズル素材の影響

(ハ)超極微細繊維や超極微細構造繊維における物性や構造の評価・計測法

超極微細繊維や超極細構造繊維の物性とは強度や吸着特性や電気伝導度等のことで、構造とは繊維内部の分子配向や結晶構造を意味するだけではなく、不織布状物質の目付や空隙分布等の形態に関わる概念まで含まれる。大型装置の性能を確認する上で超極細繊維や超微細構造繊維の構造や物性の評価・計測が特に必要である。現在、超極微細繊維や超極細構造繊維の物性や構造を評価・計測する技術は確立されていない。装置性能の向上、製品の品質向上に必要なことから、これらの評価・計測法および装置開発も含めた技術開発は重要である。

まず圧力損失および微粒子捕集率から性能評価を行った。実用的にはフィルターの性能の向上を図る上で重要な物性値である。次図に示すように、高分子濃度即ち粘度が低下すると繊維径が細くなる。その結果捕集効率と圧力損失との間にある直線的な関係から外れるサンプルが現れる。直線から下方にあるサンプルは高い捕集効率を有するにもかかわらず、圧力損失が低い。



左図において高分子濃度 (Polymer Conc.)、即ち粘度が低くなると繊維径は細くなる。

図 2. 1. 3. 2-10 繊維径と捕集効率および圧力損出の関係図

ロータリーシリンダは遠心力を利用しながらナノファイバーを生成させる方法である。そのため、ロータリーシリンダの回転数が PVDF ナノファイバーの構造に与える影響を广角 X 線装置を用いて観察した。結晶領域のピークに大きな変化は見られなかった。

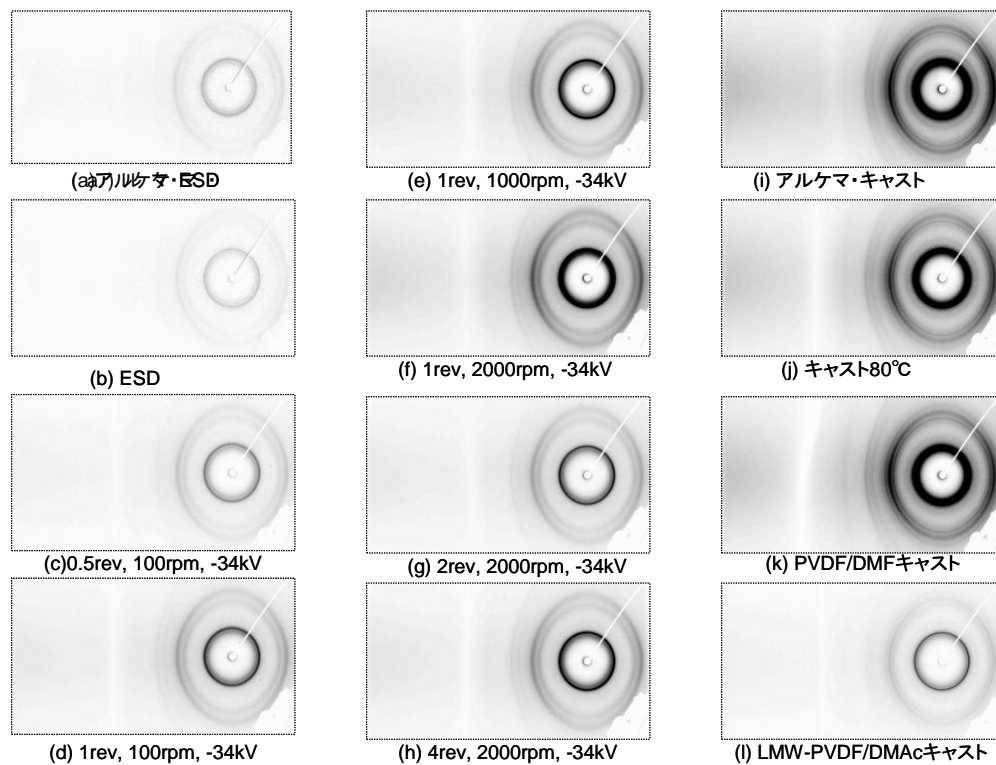


図 2. 1. 3. 2-11

ロータリーシリンダの回転数と PVDF 結晶化度との関係 (广角 X 線写真)

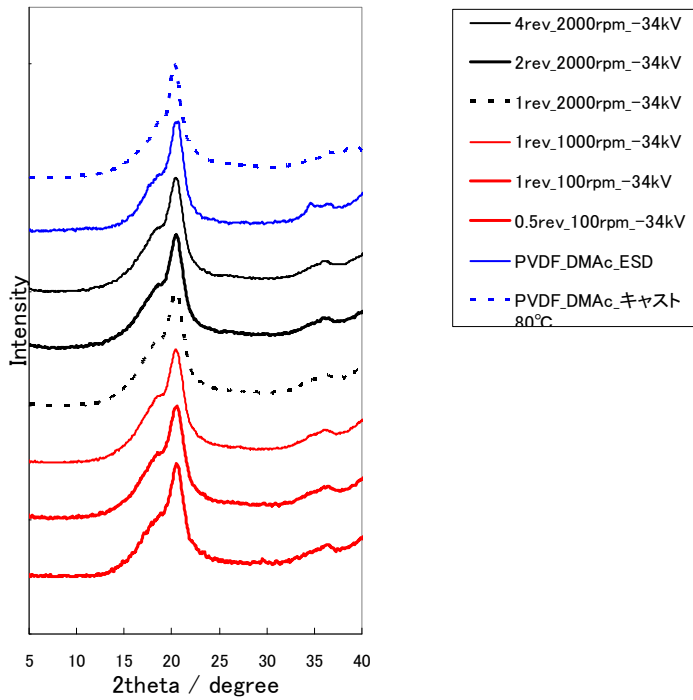


図 2.1.3.2-12

ロータリーシリンダの回転数と PVDF 結晶化度との関係（広角 X 線プロファイル）

ナノファイバーの細線化は比表面積の増大やスリップフローを生じさせフィルターにおける圧力損失の低下や抗菌性を増大させる上で重要である。紡糸溶液の電気伝導度を上昇させると繊維径が細くなる。ここでは PLA にピリジンを加えて伝導度を上げることにより細線化の効果を観察した。次図に印加電圧と繊維径の関係を示す。

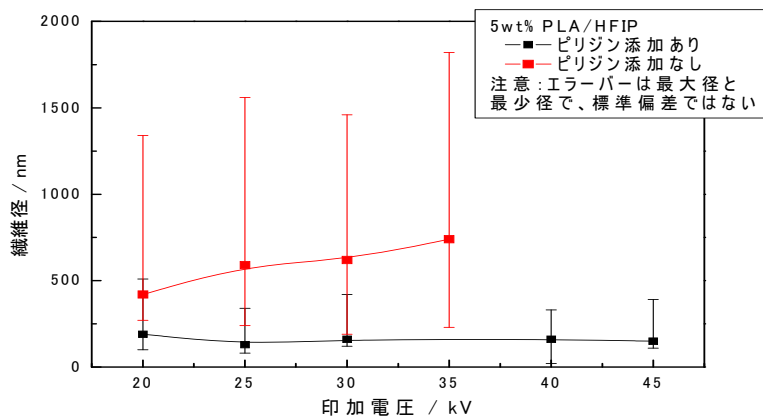


図 2.1.3.2-13 ピリジン添加による細線化の影響

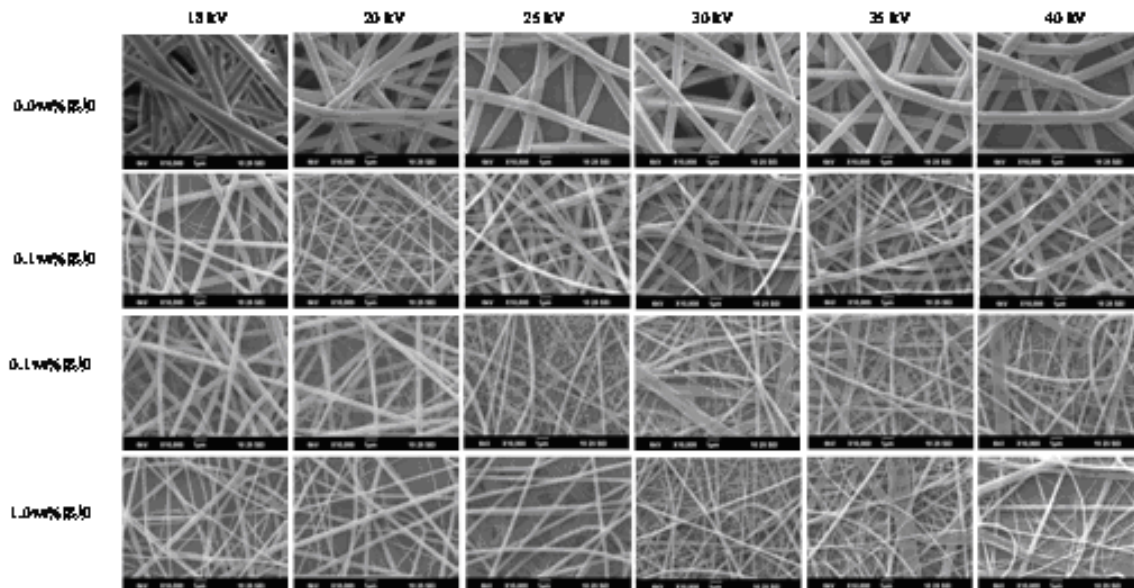


図 2.1.3.2-14 ピリジン添加による細線化の影響 (SEM 画像)

一方ポリウレタン溶液の電気伝導度を向上させるために LiCl を加えたところナノファイバー間の空間にスパイダルネットと呼ばれる特殊な構造が形成されることが明らかとなった。LiCl の添加がなくともスパイダルネットを形成する高分子もあるが、LiCl を加えた方がより明確である。

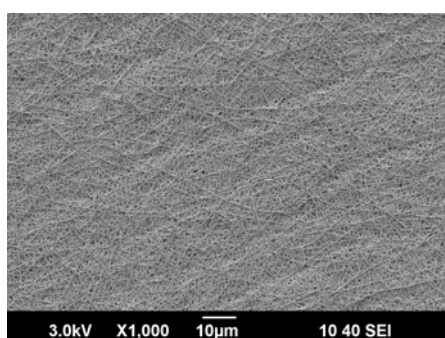
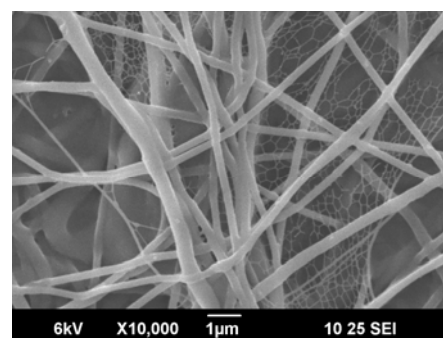
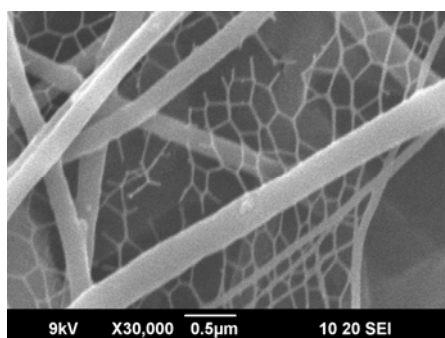


図 2.1.3.2-15
添加ポリウレタン溶液から製造した不織布におけるスパイダルネット構造 (SEM 画像)

ナノファイバーの細線化によりナノファイバーの比表面積を増大させることが可能であるが、細孔を導入することによりさらに比表面積を増大させることができる。このことにより気体吸蔵材料として使用できる可能性があり、検証した。実験方法は水に可溶（PVA）な高分子と水に不可溶（PA6）を電界紡糸した後、製造した不織布を80℃水溶液中で洗浄PVAを除去後、NF不織布を半焼結しOH基を残し比表面積の増大を図った。このようにして製造した試料の比表面積測定と水素吸蔵実験を行った。これらの結果次図と表に示す。

ナノファイバーは比表面積が大きいのが特徴であるがより大きい比表面積を目指してナノファイバーの表面を多孔質にしたり、凹凸を付ける試みた。

PVA5%/蟻酸:PA6 30%/蟻酸=6:1を用い不織布を作成し、水洗し、PVAを削除し、比表面積の拡大を試みた。100倍の比表面積【Bell方式】を確認

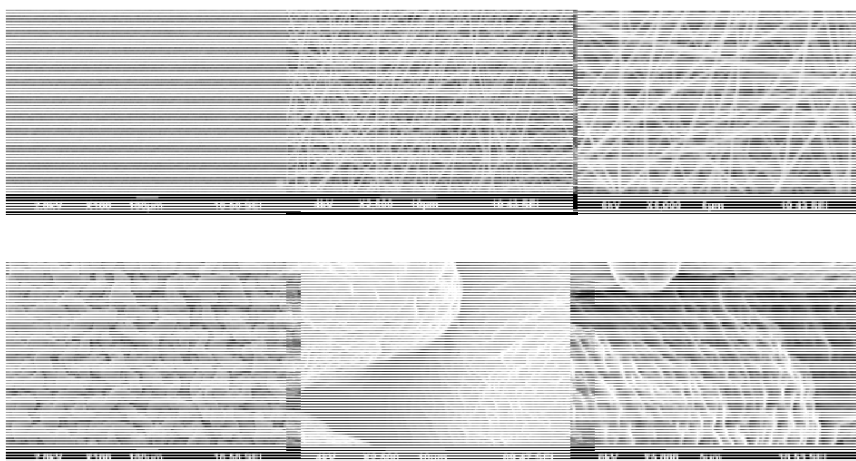


図 2. 1. 3. 2-16 多孔質ナノファイバー（SEM 画像）

表 2. 1. 3. 2-1 多孔質ナノファイバーの比表面積と水素吸着能

		比表面積 (m ² /g)	水素吸蔵放出能力%/g	
			-50℃・10MP	25℃・10MP
A	ナノファイバー(PVA・200ナノ)	20	0.19	0.1
B	Aの半焼き350℃	500	0.54	0.13
比較	B÷A	25 倍	2.84 倍	1.30 倍

ナノファイバーは1 μm以下の微粒子の捕集に対して優れた性能を発揮すると言われていた。ここではウレタンナノファイバーを使用して空気中の塩化ナトリウムの捕集を試みた。塩化ナトリウムがナノファイバー上に吸着され結晶が成長する。吸着当初は針状であるが、空気中の湿度の影響を受けて次図に示すような球状となる。このことは空気中の微粒子や細菌等を同様に吸着することを示唆している。

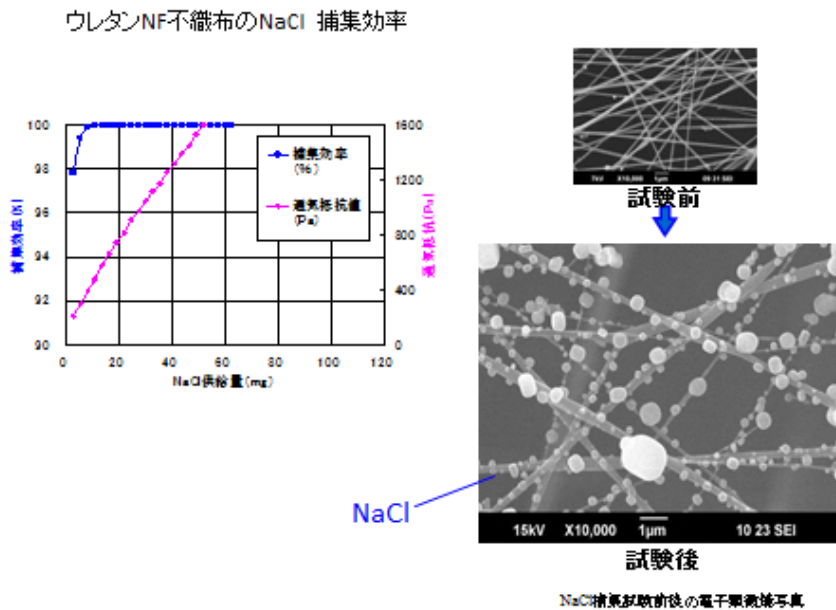


図 2.1.3.2-17

ウレタンナノファイバーによる塩化ナトリウムの捕集

以上の結果を基にバクテリア及び花粉の除去について BFE 法を用いて検証した。バクテリアの大きさは $0.5\ \mu\text{m}\sim 5\ \mu\text{m}$ 程度である。次図に実験条件を示す。

【試験方法】

黄色ブドウ球菌 (*Staphylococcus aureus* ATCC 6538) を用いた。
装置のネブライザーから発生させた菌を含むエアロゾルを、チャンバー内で強制的にサンプルに通過させた。
通過させた菌はアンダーセンサンプラーで捕集してブランクと比較して BFE(%) とした。

試験内容: バクテリアバリア性 [ASTMF2101-07]

供試菌: 黄色ブドウ球菌
Staphylococcus aureus ATCC 6538

圧力損失: MIL-M-35954C

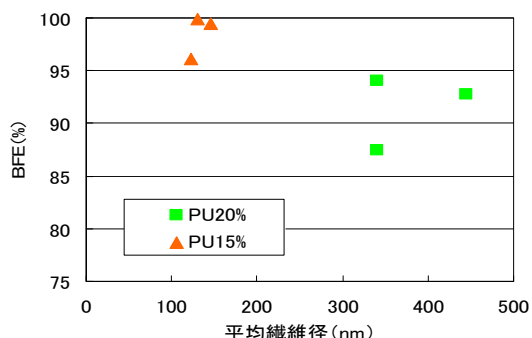
図 2.1.3.2-18 バクテリア捕集試験 (BFE 法) の実験条件

また花粉粒子の除去試験に関しては、全国マスク工業会の規定試験法に基づいて行った。花粉の大きさは $10\ \mu\text{m}\sim 100\ \mu\text{m}$ 程度である。次図にバクテリア及び花粉の除去について得られた結果を示す。

マスクへの応用: バクテリア捕集・圧力損失

※初期圧力損失は5mmH₂O以下であることが必須

サンプル名	平均繊維径 (nm)	目付け量 (g/m ²)	BFE (%)	初期圧力損失 ※ (mmH ₂ O)
基材	3000	0	64.8	0.2
1	341	0.04	87.4	0.7
2	341	0.08	94.1	1.3
3	445	0.08	92.8	1.3



花粉除去について

平均繊維径と花粉粒子の捕集効率

	平均繊維径 (nm)	NF目付け量 (g/m ²)	花粉粒子の捕集効率 (%)
ナノファイバー	341	0.04	≥ 99.9
基材	3000	—	82.7

図 2.1.3.2-19 バクテリア除去試験及び花粉除去試験結果

捕集効率はバクテリアに関しては平均繊維径が細くなると向上する。花粉に関しては平均繊維径340 nm、目付け量0.04 g/m²の時捕集率99.9 %となった。

圧力損失に影響を及ぼすスリップフローについて検証した。次図に電界紡糸で得られたナノファイバーの繊維径と圧力損失との関係を示す。

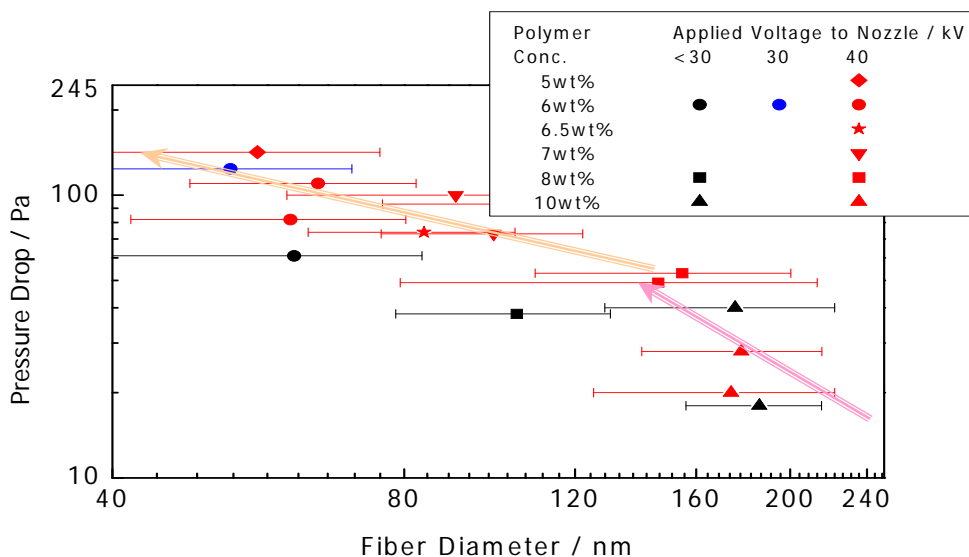


図 2.1.3.2-20 繊維径と圧力損失との関係

ここで、繊維径が 120 nm 以下における直線の傾きは 120 nm 以上における傾きに比べて小さく、圧力損失が繊維径の影響を受けにくくなっていることを示している。このことは繊維径が分子の平均自由行程 65 nm に近づき、繊維径周りの気流が自由分子流に近くなり、スリッ

プフロー効果が生じていることを示唆している。

ナノファイバーをウレタンフォームにコーティングすることにより吸音率の改善を試みた。特にナノファイバーは低周波領域での吸音性能が高いとされており、作製した試料に対して垂直入射吸音率を測定した。試料はウレタンフォームに PES 及び PA66 のナノファイバーをコーティングした。測定は JISA1405-2、ISO10534-2 に基づく 2 マイクロフォン法を用いた。試料面からマイクロフォンまでの距離は 100 mm、マイクロフォン間隔は 50 mm、最後空気層は 0 mm、サンプルサイズは直径 100 mm、測定周波数は 100~1600 Hz であった。次図に測定に使用したサンプルを示す。

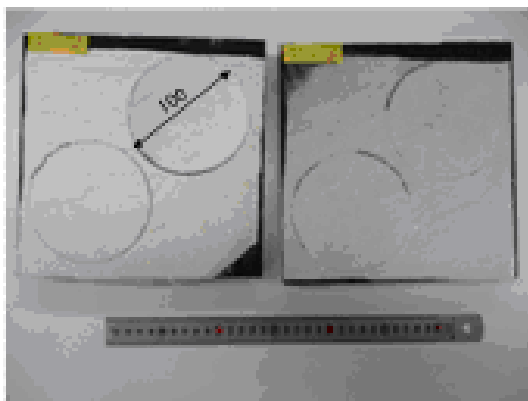


図 2.1.3.2-21
吸音率測定用のナノファイバーをコーティングしたウレタンフォーム（直径 100 mm）

さらに次図にウレタンフォームのコーティングしたナノファイバーの SEM 画像を示す。

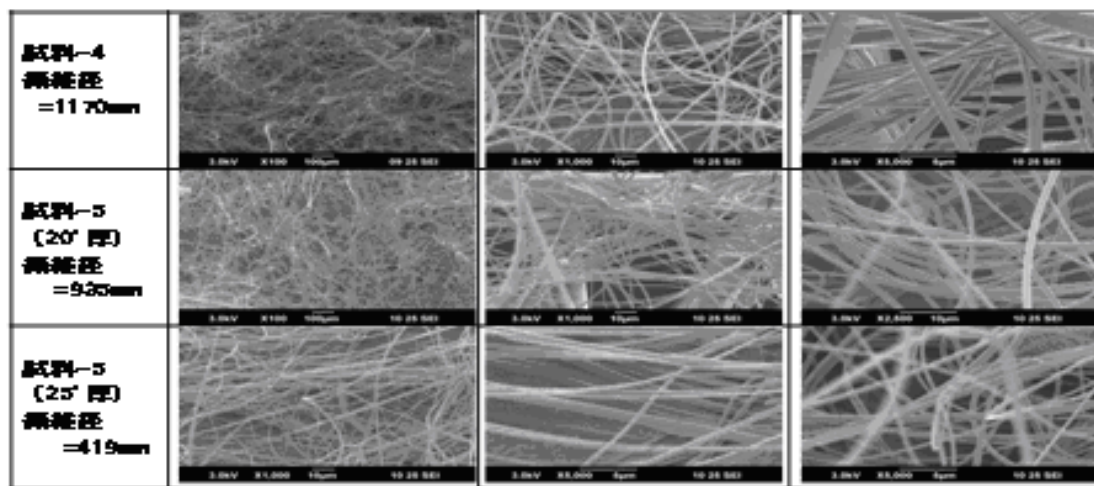


図 2.1.3.2-22
ナノファイバーをコーティングしたウレタンフォームの SEM 画像

図 2.1.3.2-23 にナノファイバーの膜厚と吸音率との関係、図 2.1.3.2-24 にナノファイバーの繊維径と吸音率との関係を示す。

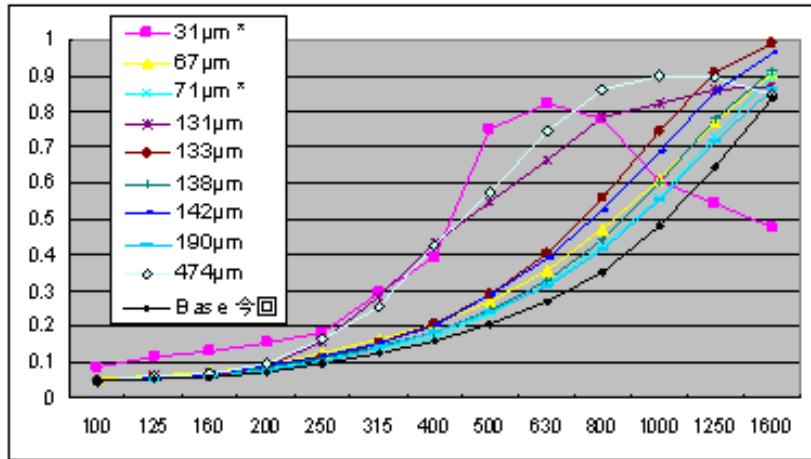


図 2. 1. 3. 2-23 ナノファイバーの膜厚と吸音率との関係

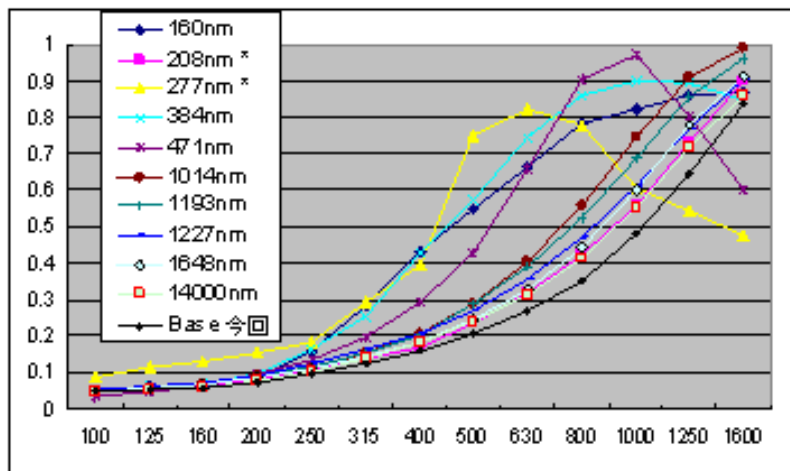


図 2. 1. 3. 2-24 ナノファイバーの繊維径と吸音率との関係

以上の結果から次のことが明らかとなった。ナノファイバーをコーティングしたウレタンフォームは 1000 Hz 以下の周波数域で吸音率を大幅に改善することができた。繊維径が小さいほど、また膜厚が大きいほど吸音率は向上する傾向にある。ナノファイバー単独では全ての周波数で吸音率を改善することは出来ないが数種類の試料を組み合わせることにより全ての周波数領域をカバーすることは可能である。

以上の結果から超高性能ノズル及びファイバーリング方式等これまでにない新しい方式を採用した電界紡糸大型装置が開発され、最終目標として設定された不織布状材料の製造速度 60 m/分、コーティング速度 300 m/分、フィラメント製造速度 60 m/分が達成された。さらに、生産性に優れ、装置の安全性高く、ランニングコストの低い大型装置が開発されただけでなく、製造される超極細繊維は高品質で機能化が高く、構造や物性に新しい特性が得られた。その結果先端機能発現型新構造繊維部材の応用が大きく展開し、超極細繊維の産業化が推進されるだけでなく、バイオチップ、LCD、有機 EL、太陽電池等の新分野へ展開が期待され、ファイバー分野のみならず化学、エレクトロニクス、自動車、医療等に展開されるなど大き

い波及効果をもたらされる。図 2.1.3.2-25 に開発された大型電界紡糸装置の外観、図 2.1.3.2-26 に大型電界紡糸装置の内部を示す。これら以外にも様々な形体の大型装置を開発しており今後の超極細繊維の産業化の推進に寄与するものと言える。



図 2.1.3.2-25 大型電界紡糸装置の外観

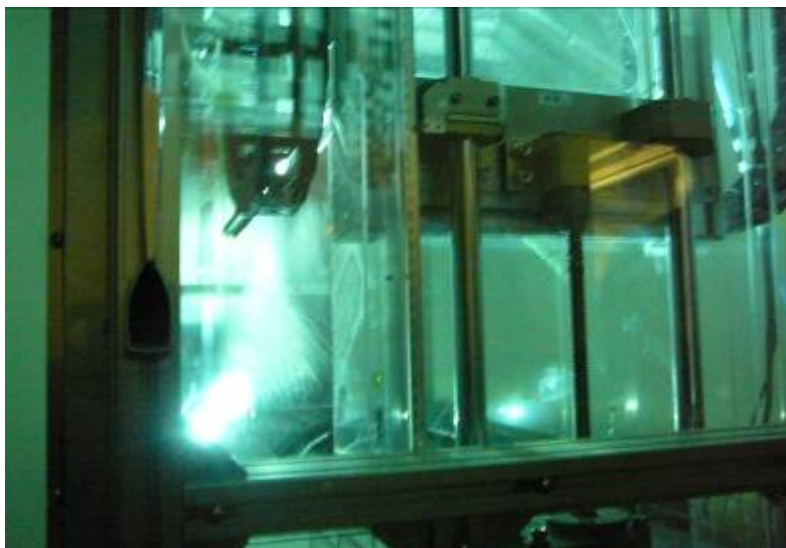


図 2.1.3.2-26 大型電界紡糸装置の内部

(二) 安全性の評価

安全性の評価はⅢ－3で報告。

(ホ) 調査及び報告等

海外調査として欧州、米国を主に調査を行い情報収集を行った。平成18年、19年、20年、21年、22年度の調査対象国及び機関を下記に示す。

調査年度	対象国	対象機関
平成 18 年度	ドイツ	マールブルグ大学、ドレスデン高分子研究所 アーヘン工科大学、ゼンケルドルフ繊維研究所等
	チェコ	リベレック大学、エルマルコ社
	スウェーデン	繊維高分子研究所
	イギリス	シェフィールド大学、ケンブリッジ大学等
平成 19 年度	アメリカ	マサチューセッツ工科大学、マサチューセッツ大学、ニューヨーク州立大学、ドナルドソン社 ESPIN社、ネブラスカ大学、カルフォルニア大学、ワシントン大学等
平成 20 年度	ドイツ	マールブルグ大学、ドレスデン高分子研究所 ゼンケルドルフ繊維研究所等
	イギリス ベルギー アメリカ	ケンブリッジ大学等 フランドル繊維研究所 マサチューセッツ工科大学、マサチューセッツ大学、Du Pont 社、3M 社等
平成 21 年度	アメリカ	カルフォルニア大学、マサチューセッツ大学 コーネル大学、プリンストン大学等 デラウェア大学、ケースウェスタンリザーブ大学、 ファインテックス社、アルストーム社、H & V 社等
	ドイツ スイス イギリス	アーヘン工科大学、ベルリン工科大学 連邦標準研究所、連邦工科大学等 ケンブリッジ大学、マンチェスター大学等
平成 22 年	アメリカ	国際会議 NANOFIBERS FOR 3rd MILENNIUM

以上の結果まずヨーロッパでは次のことが明らかとなった。電界紡糸については各国とも量産技術の開発に注力している。ノズル方式の課題である生産性の向上のためにドイツのデンケンドルフ繊維技術研究所は遠心力を利用した回転ベル方式、チェコのエルマルコ社は回転シリンダー方式を採用している。量産化技術の開発として並行して出口（商品化）を強く意識した開発が進められている。注目される応用分野としては、エアフィルター（自動車用など）、バリアー材料、農業（農薬・肥料撒布）、医療関係（抗菌材、創傷被覆材、再生医療）など。欧州では繊維メーカーだけでなく化学、製紙、フィルターメーカーが電界紡糸技術に強い関心を持っている。基礎研究では、無機・金属・生体材料をはじめとする機能性分子を複合化したハイブリッド繊維の研究が主流である。また、極微細繊維表面の多孔化や中空極微細繊維の作製に関する研究も行われている。溶液プロセスである電界紡糸の問題点である有機溶媒使用量の低減のために、溶融体の電界紡糸や溶媒回収の研究も進められている。電界紡糸とは別に、英国のケンブリッジ大学では化学的気相重合法を用いて次世代構造材料として注目されるカーボンナノチューブ繊維の量産技術を開発している。

また米国では次のことが明らかとなった。ニューヨークポリテクニク大学では電界紡糸ナノファイバーの再生医療への応用に関してアメリカ、シンガポールでかなり進んでいること

が明らかとなった。特に歯の再生に関して進捗が著しく FDA への認可申請を議論する段階に来ている。カリフォルニア大学デービス校では電界紡糸ナノファイバーの DDS 及び防護服への応用や米軍関係者によるウェアラブルエレクトロニクスへの応用が図られていることが明らかとなった。ノースカロライナ州立大学では不織布を利用したメンブレンプロジェクトが始まった。電界紡糸も利用することである。コーネル大学では防護服・医用材料への応用が図られている。ESPIN 社ではナノファイバー製造ビジネス成立していることが明らかとなった。ドナルドソン社は電界紡糸を利用したエアフィルタービジネスが成立している。シカゴで行われた Filtration2008 では DuPont 社がハイブリッドメンブレンテクノロジー (HMT) と称し電界紡糸ナノファイバービジネスを開始していることが明らかとなった。米国に電界紡糸ナノファイバーをビジネスとしている会社約 7 社あることが明らかとなった。フィルタービジネスは水処理やカートリッジも含めて 6 兆円規模でありこのうちエアフィルターの市場規模は 6000 億円以上あることが明らかとなった。

平成 20 年及び 21 年度の欧米調査で、ナノファイバーの応用が太陽電池や二次電池に広がっていることが明らかになった。変換素子、電極、セパレータ等に利用が考えられている。さらにウェアラブルエレクトロニクスやフレキシブルエレクトロニクスの分野でも注目を集めており、ヨーロッパでは医療技術への応用が広がっている。

国内調査については関連学会を含む研究会等に参加し部材設計等情報収集等を行った。東工大はもとより東京大学、京都大学、大阪大学、北海道大学等多くの大学、産総研、理研、物材研等の研究機関でも電界紡糸の研究が行われている。さらにかんがりの企業でも研究開発が行われているが、ほとんどがノズル方式で生産性が極めて低いことが問題である。

2. 1. 4 ナノファイバーイノベーション創出 NEDO 特別講座

ナノファイバーイノベーション創出 NEDO 特別講座は「先端機能発現型新構造繊維部材基盤技術の開発」をコアプロジェクトとして、人材育成事業、人的交流事業を展開し「ナノファイバー技術」にかかわる基礎及び応用科学を基盤に情報、環境・エネルギー、バイオ・医療・福祉、安心・安全にかかわる技術への展開を図るための人材を育成すること目的に設立された。本事業は (1) 周辺研究の実施、(2) 人材育成、(3) 人的交流の発展、の三点から構成されている。

(1) 周辺研究の実施

先端機能発現型新構造繊維部材基盤技術の開発プロジェクトの基幹技術（繊維状材料に対するナノオーダーの成形加工や微細な界面加工ならびに複合化による材料の高機能化を基盤とした革新部材の創出）に関連する最先端の研究開発を行った。

(イ) プロジェクトを牽引する最先端の研究開発

ナノファイバー技術の更なる展開を目指し、プロジェクトを牽引するような最先端の研究開発を行う。平成 22 年度はカーボンナノファイバー電極材料の開発とナノファイバー光学材料の開発を中心に研究開発を行った。

(ロ) プロジェクトから派及した成果物の研究開発

プロジェクトの成果の普及および発展に資する波及的研究を実施し、プロジェクトの波及効果を高める。平成 22 年度はナノファイバー材料における光散乱現象について基礎研究を進めた。

(ハ) 最先端研究成果の公表とプロジェクト波及的成果の企業への技術移転

産学連携及び若手教員を目的として、若手教員を中心に、最先端研究成果の公表とプロジェクトの成果の企業への技術移転を進めた。

(2) 人材育成

「先端機能発現型新構造繊維部材基盤技術」プロジェクトの基幹技術（ナノファイバー技術、即ち繊維状材料に対するナノオーダーの成形加工や微細な界面加工ならびに複合化による材料の高機能化を基盤とした革新部材の創出）を核として、人材育成のための講座（特別講座）を東京工業大学に開設し、ここを拠点として、以下の人材育成事業を展開した。

(イ) 大学で開講する講義

東京工業大学大学院において、ナノファイバー科学・技術に関する講義を行った。東工大教授及び特任准教授が担当すると共に、国内からは産業技術総合研究所等、また海外からはMITやケンブリッジ大学等著名な最先端の研究を行う機関と連携し、特任教員、客員教授または非常勤講師として招聘し、講義を担当した。講義の分野は、超分子ファイバーナノ組織工学、ナノファイバーデバイス工学、生体ナノファイバー工学、サステイナブルナノファイバー工学等である。平成22年度は海外講師として上記当該内容の海外教授を招聘し、講義を行った。

(ロ) 若手教員の育成

ナノファイバー技術の普及を図るため、将来を担う若手教員（特任准教授及び特任助教）を育成する。若手教員は、研究と教育に関与しており、世界的な研究開発に耐え得る資質を有したものとした。

(3) 人的交流の発展

「先端機能発現型新構造繊維部材基盤技術」プロジェクトの基幹技術（ナノファイバー技術、即ち繊維状材料に対するナノオーダーの成形加工や微細な界面加工ならびに複合化による材料の高機能化を基盤とした革新部材の創出）を中心に、関連技術も含めた研究者、技術者等の人的ネットワークを構築する。「先端機能発現型新構造繊維部材基盤技術」プロジェクトの基幹技術の移転促進のために研究員を置く。

(イ) シンポジウム開催や他大学への講義等を通じた交流

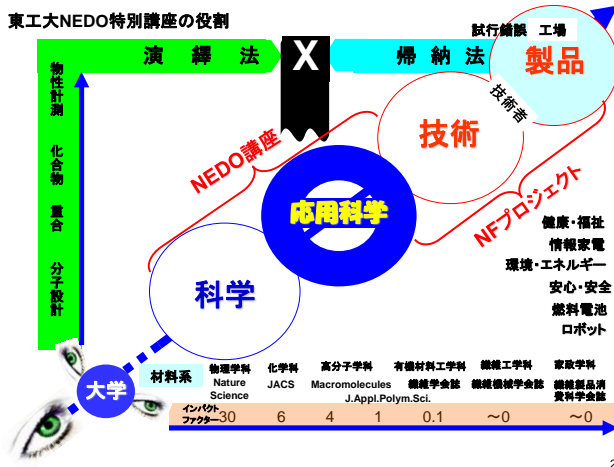
平成22年度は各地の大学等からの要請により特任教授、客員教授、非常勤講師等を派遣し、ナノファイバー科学・技術及び技術戦略ロードマップ等に関する講義を行った。プロジェクトの成果を普及させるために2008年12月ナノファイバー学会発足させ、2009年8月特定非営利活動法人（NPO法人）化した。また2009年にアカデミックロードマップを作成した。

(ロ) コーディネーターによる地域セクターでの技術指導及び指導者紹介

平成22年度は特別講座専属コーディネーター等を中心に、東京工業大学産学連携推進本部が協力して、中小企業等を対象とした技術指導をし、プロジェクト成果の普及を図り、引き続きプロジェクト成果の普及を図った。

以下 事業報告のまとめ記する。

概要



東工大NEDO特別講座の実施概要

NEDOの受託研究である「先端機能発現型新構造繊維部材基盤技術の開発」をコアプロジェクトとして、人的交流を展開すると共に、「ナノファイバー技術」に関わる基礎及び応用科学を基盤に情報・環境・エネルギー、バイオ・医療・福祉、安心・安全に関わる技術への展開を図るための人材を育成する

I. 周辺研究の実施

- プロジェクトを牽引する最先端の研究開発
- プロジェクトから波及した成果物の研究開発
- 最先端研究成果の公表とプロジェクト派的効果の企業への技術移転

II. 人材育成

- 大学院講義
- 若手教員の育成

III. 人的交流

- シンポジウム開催等
- 地域セクターでの技術指導

(1) 周辺研究の実施

I. 周辺研究

- ★ナノファイバーのフォトニクス・エレクトロニクスへの応用と電界紡糸法の新展開
- ★世界をリードする研究者育成

特任准教授 松本 英俊

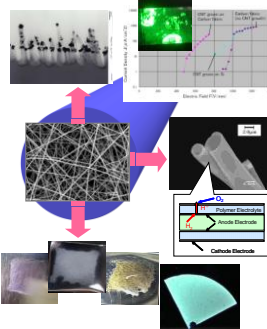
〈専門〉 ナノファイバー材料、界面物理化学、電池材料、分離材料

- ナノファイバーの表面機能化
- ナノファイバー電池材料
- ナノファイバー触媒
- ナノファイバー撥水・親水材料

特任助教 坪井 一真

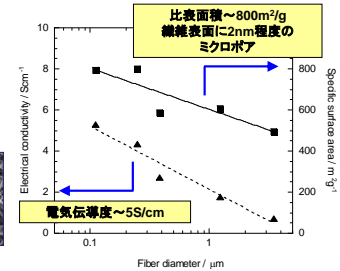
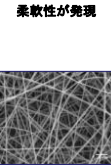
〈専門〉 ナノ光学材料、レーザー光学、バイオセンサー

- ナノファイバー光学材料
- ナノファイバー光増感材料
- ナノファイバー光学デバイス
- ナノファイバーバイオセンサー



分野融合研究によるナノファイバーイノベーションの創出

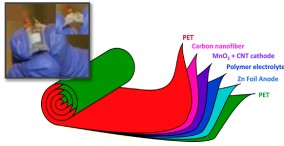
カーボンナノファイバーシート



繊維径の減少に伴って比表面積と電気伝導度は向上

フレキシブルバッテリーへの応用

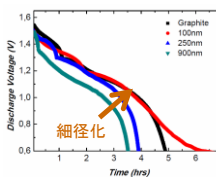
フレキシブルマンガン電池(1次電池)



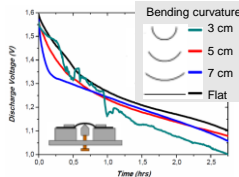
-細径化に伴う電気伝導性及び比表面積の向上により電荷捕集効率が増上。

-電池は曲げた状態でも性能を維持。

カーボンファイバー径の効果



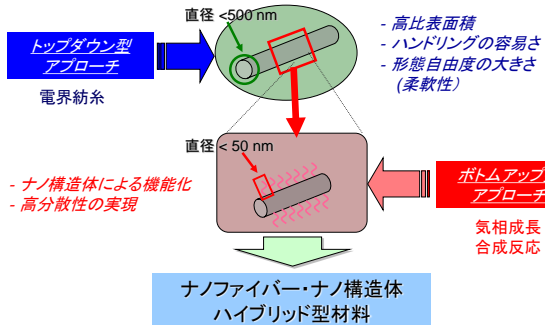
曲げ状態での性能



高機能化

ナノファイバー表面へのナノ構造体の階層的ハイブリッド化

ナノファイバーの表面をナノ構造体ハイブリッド化のプラットフォームとして利用

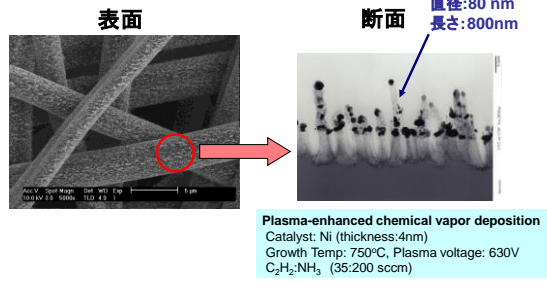


- ナノ構造体による機能化
- 高分散性の実現

東工大ナノファイバーイノベーション創出NEDO特別

東工大ナノファイバーイノベーション創出NEDO特別

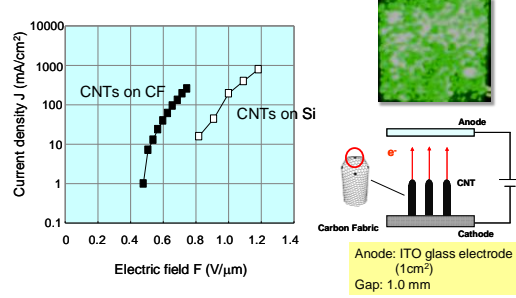
カーボンナノチューブハイブリッド化ナノファイバー



カーボンファイバー表面から気相成長法により
多層カーボンナノチューブが垂直に成長

東工大ナノファイバーイノベーション創出NEDO特別講座

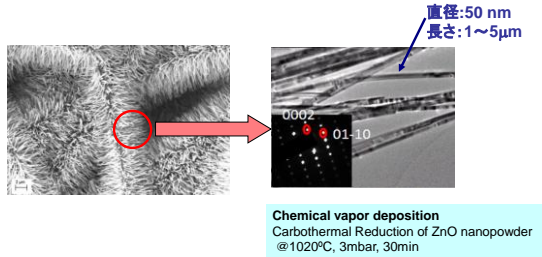
エミッターへの応用



従来のCNTエミッターの半分の印加電圧で電子を放出

東工大ナノファイバーイノベーション創出NEDO特別講座

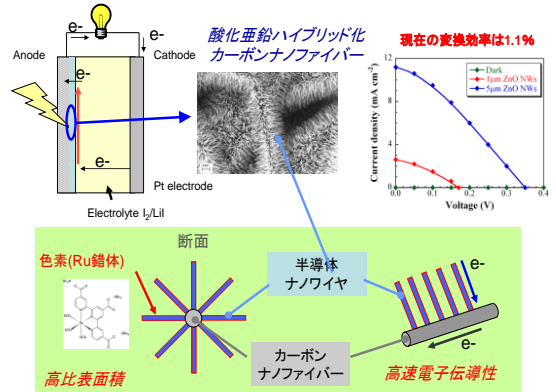
酸化亜鉛ナノワイヤハイブリッド化ナノファイバー



気相成長によってカーボンファイバー表面に
酸化亜鉛ナノワイヤの作製も可能

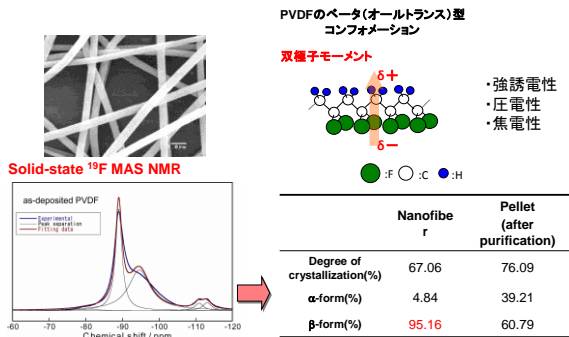
H. E. Unalan, K. Suzuki, H. Matsumoto et al.,
Appl. Phys. Lett., 93, 133116 (2008); IEEE Trans., 55, 2988 (2008)
東工大ナノファイバーイノベーション創出NEDO特別講座

色素増感太陽電池への応用



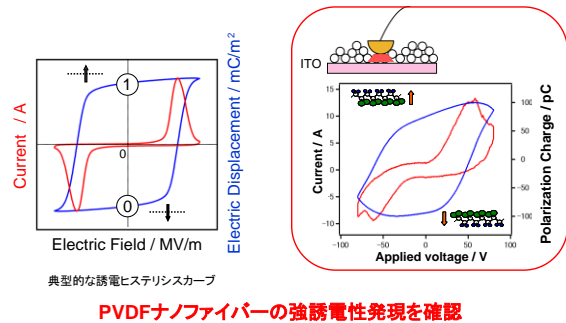
東工大ナノファイバーイノベーション創出NEDO特別講座

電界紡糸によるPVDFナノファイバーの作製



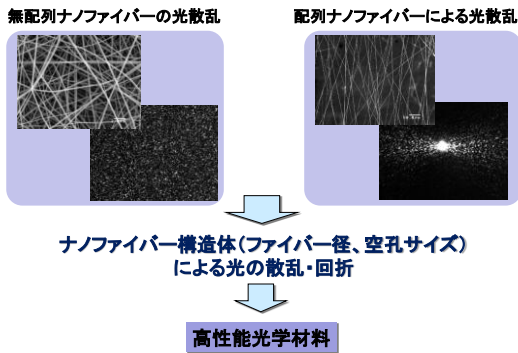
東工大ナノファイバーイノベーション創出NEDO特別講座

電界紡糸によるPVDFナノファイバーの強誘電性評価



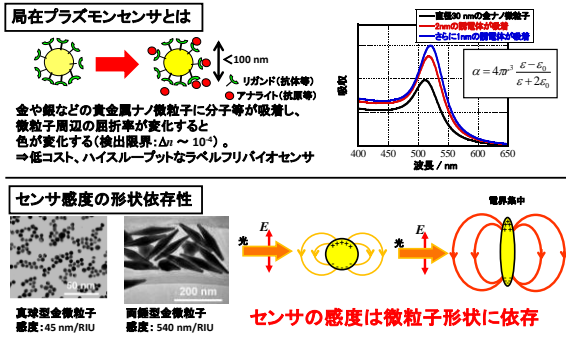
東工大ナノファイバーイノベーション創出NEDO特別講座

ナノファイバーの光学応用



東工大ナノファイバーイノベーション創出NEDO特別講座

電界紡糸ナノファイバーを利用した高感度局在プラズモンセンサ①



東工大ナノファイバーイノベーション創出NEDO特別講座

電界紡糸ナノファイバーを利用した高感度局在プラズモンセンサ③

試料形状	作製方法	生産性	デバイス応用との親和性	感度 / nmRIU ⁻¹
ナノファイバ上金微粒子	電界紡糸 + 真空蒸着	○	○	400-550
薄板上部分凝型真球型金微粒子	スピコート + 真空蒸着	○	○	221
薄板上部分凝型真球型金微粒子	塩化金酸還元	○	○	-50
ロッド型金微粒子	界面活性剤を用いた異方的還元	△	△	200-300
両端型金微粒子	界面活性剤を用いた異方的還元	△	△	150-540
金平盤型金微粒子	界面活性剤を用いた還元	△	△	700

ナノファイバ上金微粒子 300 nm

ナノファイバ上金微粒子 400-550 nm/RIU NEDO講座

金平盤型 700 nm/RIU

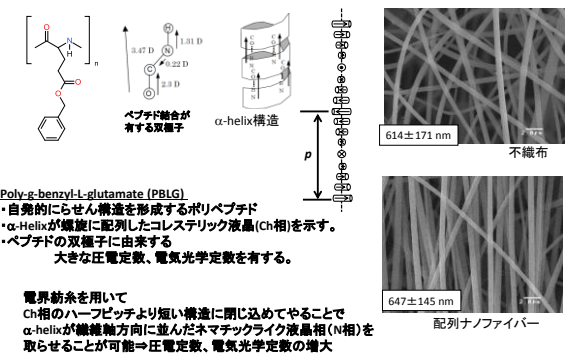
ロッド型 224 nm/RIU

両端型 540 nm/RIU

部分凝型 221 nm/RIU

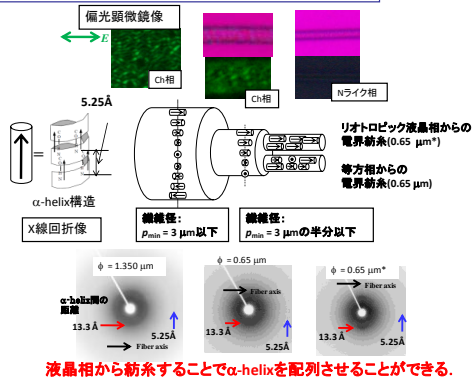
東工大ナノファイバーイノベーション創出NEDO特別講座

液晶高分子ナノファイバーにおける内部構造形成①



東工大ナノファイバーイノベーション創出NEDO特別講座

液晶高分子ナノファイバーにおける内部構造形成②



東工大ナノファイバーイノベーション創出NEDO特別講座

(2) 人材育成

大学の講義

II. 人材育成 有機・高分子物質専攻
NEDO特別講座(平成19年度)
大学院「ナノファイバーイノベーション創出」開講案内

日時:11月 20日(火)	10:40~12:10	序論	谷岡明彦 教授
11月 27日(火)	10:40~12:10	高分子ナノファイバー	谷岡明彦 教授
12月 4日(火)	10:40~12:10	カーボンナノファイバー(百年記念館)	
12月 14日(金)	10:40~12:10	日本の科学技術政策と研究開発	土井良治 経産省研究開発課長
12月 18日(火)	10:40~12:10	日本のものづくり政策	
	13:20~14:50	ものづくり国民運動の展開	渡辺政高 経産省ものづくり政策審議室長
1月 8日(火)	15:00~16:30	ナノファイバーテクノロジー序論	一 電界紡糸
1月 9日(水)	13:20~14:50	世界水問題解決のためのブルーカラー	
	15:00~16:30	バイオメディカルへの応用-再生医療、In-Vitroでの遺伝子デリバリー等	アメリカ B. Chu ストーンニーブルック大教授
1月29日(火)	10:40~12:10	ソフトマターのナノテクノロジー	
	13:20~14:50	同上	
	15:00~16:30	同上	
			横山 浩 産総研部長 (場所: 百年記念館フェライト会議室)
2月20日(水)	13:20~14:50	電界紡糸の基礎と非生分性合成高分子の電界紡糸	
2月21日(木)	10:40~12:10	生体高分子及び生分性合成高分子の電界紡糸	
	13:20~14:50	電界紡糸の応用	ドイツ A. Greiner マールブルグ大教授

単位: 2-0-0

申告番号: 25030

追加申告期間: 11月8日~21日

場所: S8-623教室(大岡山南8号館6階)

連絡教員: 有機・高分子物質専攻 谷岡明彦 内線2426

II. 人材育成 有機・高分子物質専攻
NEDO特別講座(平成20年度)
大学院「ナノファイバーイノベーション創出」開講案内

担当: 谷岡明彦 他	単位: 2-0-0	
10月 7日(火)	13:20~14:50 ナノファイバーイノベーション	谷岡明彦 教授
10月14日(火)	13:20~14:50 ナノファイバーの基礎	松本英俊 特任准教授
10月22日(火)	13:20~14:50 日本のものづくり政策	
	15:00~16:30 感性価値創造イニシアティブ	
		渡辺政高 特任教授(経産省ものづくり政策審議室長)
		(百年記念館)
10月27日(月)	13:00~17:00 ナノファイバーテクノロジー推進会議	
11月 4日(火)	13:20~14:50 オープンイノベーション環境下での研究開発政策	土井良治 経産省研究開発課長
11月18日(火)	13:20~14:50 ナノファイバーの基礎	松本英俊 特任准教授
11月25日(火)	10:40~12:10 ナノテクノロジー-繊維-ナノテクの架し方とビジネスの紹介	
	13:20~14:50 半導体デバイスと微細加工技術-ムーアの法則、メモリー、モザイクムーブ	
	15:00~16:30 量子力学、量子化学とナノテクノロジー-トンネル効果とトンネル共振器(STM)で見えるもの	水谷夏 特任教授(産総研副部長)
12月 2日(火)	13:20~14:50 Formation of nanofiber fabrics and application in air filtration	
	15:00~16:30 Applications of nanofiber fabrics in chemical capture from condensed and vapor phases	
12月 3日(水)	13:20~14:50 Tailoring nanofiber fabrics for sustained, controlled release of chemicals	M. Frey 教授(コーネル大学)
1月20日(火)	13:20~14:50 Fundamentals of electrostatic fiber formation	
	15:00~16:30 Surface active nanofiber membranes	
1月21日(水)	13:20~14:50 Structured nanofibers	G. Rutledge 教授(MIT)

申告番号: 25030

申告期間: 10月1日~21日

場所: S8-623教室(大岡山南8号館6階)

連絡教員: 有機・高分子物質専攻 谷岡明彦 内線2426

II. 人材育成 有機・高分子物質専攻
NEDO特別講座(平成21年度)
大学院「ナノファイバーイノベーション創出」開講案内

担当: 谷岡明彦 他	単位: 2-0-0	
10月 6日(火)	13:20~14:50 ナノファイバーイノベーション	谷岡明彦 教授
10月13日(火)	13:20~14:50 ナノファイバーの基礎	松本英俊 特任准教授
10月20日(火)	13:20~14:50 企業における新規事業開発とオープンイノベーションへの取り組み	
	I. 事例とその考え方	川口武行 特任教授(帝人前常務理事)
10月27日(火)	13:20~14:50 ナノファイバーの基礎	松本英俊 特任准教授
11月10日(火)	13:20~14:50 企業における新規事業開発とオープンイノベーションへの取り組み	
	II. 異分野技術融合と新製品開発	川口武行 特任教授(帝人前常務理事)
11月17日(火)	13:20~14:50 オープンイノベーション環境下での研究開発政策(仮)	土井良治 経産省研究開発課長
11月25日(水)	13:20~16:30 日本のものづくり政策(仮)	
	(25日のみ102講義室)	渡辺政高 特任教授(産総研イノベーション推進室 総括企画主幹)
12月 7日(月)	10:30~17:00 第2回ナノボグ講演会	
	(ITFロイヤルブルーホール)	水谷夏 特任教授(産総研ナノテクノロジー研究部門副部長)
1月26日(火)	13:20~	(a) nanotube, graphene and carbon materials and electronics.
		(集中講義)
		(b) nanocars and nanomedicine
2月 2日(火)	13:20~	米ライス大学スモーリーナノ科学技術研究所 James M. Tour 教授
		Nanoelectronics and photonics(仮)
		(集中講義)
		英ケンブリッジ大学 工学部 Gehan Amarantunga 教授

申告番号: 25030

申告期間: 10月5日~16日

場所: S8-623教室(大岡山南8号館6階)

連絡教員: 有機・高分子物質専攻 谷岡明彦 内線2426

II. 人材育成 有機・高分子物質専攻
NEDO特別講座(2010)
大学院「ナノファイバーイノベーション創出」開講案内

担当: 谷岡明彦 他	単位: 2-0-0	
10月 5日(火)	13:20~14:50 ナノファイバーイノベーション	谷岡明彦 教授
10月12日(火)	13:20~14:50 ナノファイバーの基礎	松本英俊 特任准教授
10月18日(月)	13:20~14:50 "Plastic" Solar Cells: Self-Assembly of Bulk Heterojunction	
	(百年記念館フェライト会議室で開催)	Nano-Materials by Spontaneous Phase Separation
	(2000年ノーベル化学賞受賞)	カリフォルニア大学サンタバーバラ校 Alan J. Heeger 教授
10月26日(火)	13:20~14:50 ナノファイバーの基礎	松本英俊 特任准教授
11月 2日(火)	13:20~14:50 今後の研究開発政策の在り方	福島 洋 経産省研究開発課長
	(本館3階特等会議室で開催)	
11月 9日(火)	13:20~14:50 ナノ材料の安全性	米ロチェスター大学 G. Oberdoester 教授
11月16日(水)	13:20~16:30 ものづくりの羅針盤-不況の先に見えるものは	
		渡辺政高 特任教授(産総研イノベーション推進室 総括企画主幹)
11月30日(火)	13:20~14:50 エネルギーハーベスト	川口武行 特任教授(帝人前常務理事)
12月14日(火)	13:20~14:50 導電性高分子	川口武行 特任教授(帝人前常務理事)
1月11日(火)	13:20~16:30 1. 計算を使った化学とは何か、2. なぜ巨大分子研究に計算機科学が必要か、3. 分子動力学計算法とその応用	
		長嶋 豊兵 産総研 計算科学研究グループ長
1月28日(金)	13:20~16:30 Materials for Regenerative Therapies and Biomaterials	
	(百年記念館フェライト会議室で開催)	独 ライプツィッツ高分子研究所 C. Werner 教授

申告番号: 25030

申告期間: 10月1日~18日

場所: S8-623教室(大岡山南8号館6階)

連絡教員: 有機・高分子物質専攻 谷岡明彦 内線2426

大学院講義(公開講座)

大学院生だけでなく大学研究者、企業研究者も参加
平成19~21年度の参加者 毎年60名程度



カリフォルニア大・ヒーガー教授講演会

講師: Prof. Alan J. Heeger
Department of Chemistry and Biochemistry
University of California, Santa Barbara
2000年ノーベル化学賞受賞

題目: "Plastic" Solar Cells:
Self-Assembly of Bulk Heterojunction Nano-
Materials by Spontaneous Phase Separation

日時: 平成22年10月18日(月) 13:20~14:50
場所: 百年記念館3Fフェライト会議室

参加人数110名



(3) 人的交流の発展

III. 人的交流

★地域セクターでの技術指導

東京工業大学 大田区産業振興協会 共催
 地域と大学の共生プロジェクト『東工大発 教育・新技術メッセージ1』
 日時:平成20年1月22日(火)
 場所:大田区産業プラザ3階 特別会議室(参加人数:80名)

プログラム	
12:30	開場
13:00~13:10	開会挨拶 国立大学法人東京工業大学 大倉一郎副学長
【第一部】東京工業大学 製造中核人材育成講座の紹介	
13:15~13:55	講演「ものづくりの考え方、知識の幅、人脈の幅を広げる」機械加工業スーパーマイスタープログラム」井上裕典准教授
14:00~14:20	資料「平成20年度開業に向けた企業からのメッセージ」大田区内企業(株)藤澤株式会社 専務取締役 藤 勇子氏)
14:20~14:40	質疑応答
【第二部】東京工業大学NEDO特別講座による技術指導プログラムーナノファイバーテクノロジーが未来を拓くーナノファイバーの技術革新を追求ー	
14:45~15:45	講演「ナノファイバーテクノロジーの展開」谷岡明彦教授
15:45~15:50	技術指導者紹介 産学連携推進本部 林ゆう子 コーディネーター
15:50~16:55	技術指導「ナノファイバーの用途展開」高橋 光弘 研究員
16:55~17:00	閉会挨拶 財団法人大田区産業振興協会 専務理事・専務局長 山田伸樹

28

III. 人的交流

★地域セクターでの技術指導

福井大学、福井県工業技術センター等
 日時:平成20年8月7日(木)
 場所:福井県工業技術センター講堂(参加人数:150名)

記	
共催: 福井大学産学官連携本部繊維部会、福井県工業技術センター、繊維学会北陸支部、日本繊維機械学会北陸支部、ふくい産業支援センター、福井県繊維技術協会	
日時:平成20年8月7日(木)	
場所:福井県工業技術センター講堂、福井市川合富塚町61字北福田10、Tel 0766-55-0664	
参加費:無料(資料代:2,000円)	
プログラム:	
(1) 13:00~13:10	挨拶 本宮達也(東京工業大学・研究参事)
(2) 13:10~14:10	ナノファイバーの世界現状と日本の展開 谷岡明彦(東京工業大学大学院・教授)
(3) 14:10~15:10	ものづくり技術戦略・ファイバーテクノロジーの今後の展開 渡辺政憲(東京工業大学・特任教授)
(4) 15:10~15:40	エレクトロスピニングの現状と今後の展開(仮題) 高橋光弘(東京工業大学・産学連携研究員)
(5) 16:00~17:00	休憩・20分 電界紡糸装置の英演とサンプル見学 司会 林ゆう子
参加申込: 下記宛にファックス、または電子メールでお申し込みください。資料代は当日お支払いください。 〒910-8507福井市文京3-9-1福井大学大学院工学研究科 堀照夫 Tel & Fax 0776-27-8641、e-mail:h-hisho@acbio2.acbio.fukui-u.ac.jp	

29

III. 人的交流

NANOFIBER 2009, JAPAN

— 次世代を拓くナノファイバー・マテリアルの応用展開 —

国際ナノファイバーシンポジウム 2009

2009年6月18日(木)~20(土)

主催:東京工業大学
 共催:ナノファイバー学会
 ナノファイバーイノベーション協議会

東京工業大学デジタル多目的ホール(大岡山キャンパス西9号館)及び百年記念館
 岡崎温泉村

プログラム(予定)

6月18日(木):世界の企業におけるナノファイバーの産出展開(日本、米、英、独、仏、中)

6月19日(金):世界におけるナノファイバーの産出展開(日本、米、英、独、仏、中)

6月20日(土):ナノ材料の健全性、新しいライフスタイルと地域産業(日本、米、英、独、仏、中)

6月18日~19日:ボスター・島根(大岡山西9号館)

6月18日~19日:企業展(百年記念館1階ホール)

6月18日(本)18時~:懇親会 参加人数300名

問い合わせ先:
 東京工業大学繊維工学研究部
 〒152-8582 東京都目黒区大岡山2-12-188-27
 Tel. 03-5734-3428, Fax. 03-5734-2576, Email: nanofiber@atm.titech.ac.jp

ナノファイバー学会

入会金	無料
年会費 正会員	10,000円
学生会員	3,000円
維持会員	一口 100,000円(一口以上)
賛助会員	一口 50,000円(一口以上)

会費振込先 **みずほ銀行 大岡山支店 当座口座 0707652**
 加入者名称 **NP0ナノファイバー学会**

入会申込書送付先・問合せ先
ナノファイバー学会事務局
 〒101-0047 東京都千代田区内神田1丁目13-1豊島ビル4階
 株式会社シーエムシー出版内
 TEL 03-3293-0740 FAX 03-3293-7985
 E-mail nanofiber@hop.ocn.ne.jp

2. 2 ナノ溶融分散紡糸法による炭素超極細繊維製造技術の開発

2. 2. 1 計画・目標

2. 2. 1. 1 背景

本研究は、2006年の科学技術基本計画における技術戦略マップの「環境・エネルギー分野、燃料電池、情報家電分野、医療・福祉／安全・安心分野」に基づき高機能部材としての、新繊維・樹脂分野の新素材を創製する目的で始められた。途中技術戦略マップ中に「ファイバー分野」が新設され、超極細炭素繊維が、革新炭素繊維の中に明確に記載されたが、内容的には本計画が追認された形である。上記分野におけるユーザーの要望に対応する高度部材を供給するためには、繊維の極細化やナノ加工及び高次複合化が必須であり、これらを解決するためには、主として強度並びに電気伝導性に優れる炭素材料を用いた超極細繊維や超微細構造繊維を低コストで量産化可能な、溶融極細繊維紡糸（ナノ溶融分散紡糸）の基盤技術開発が必要である。またこれらを促進するためには基礎データ集積や製造された繊維状材料の物性や構造の計測と評価、および材料の安全性の確保が必要であり、さらに用途展開を行う上でナノ構造制御をはじめとする制御技術、被覆技術、複合化技術等の基盤技術構築が必要である。

炭素材料の超極細繊維としては、カーボンナノチューブや気相法（C・CVD法）を用いたカーボンナノファイバー（VGCF®）などが知られている。これらは繊維径が非常に小さく、各種高機能部材として期待されている。しかしながら、これら気相法では、特殊な製造プロセスを必要とするため、将来的な量産化には難があると予想される。また、繊維中に残存する触媒の完全除去も困難であり、高純度のファイバーが得られにくいという大きな課題を有している。図2.2.1.1-1にナノ溶融分散紡糸法と従来法との比較を示す。

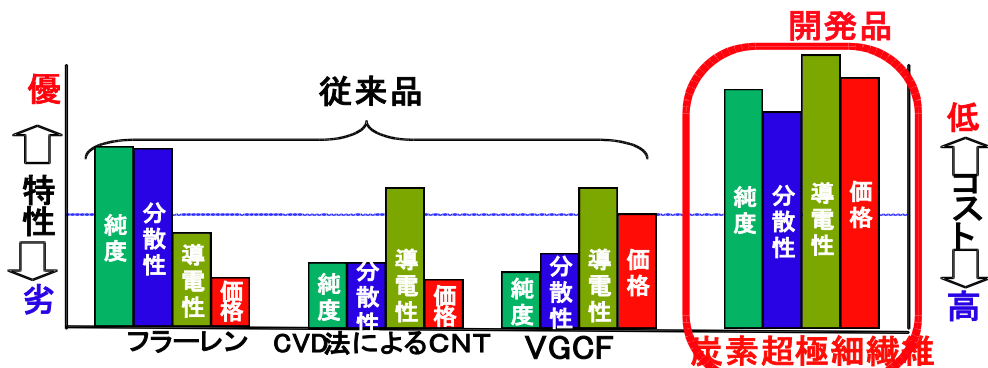


図 2.2.1.1-1 ナノ溶融分散紡糸法と従来法との比

一方、繊維業界では複合紡糸技術を用いた繊維の微細化が行われており、既に実用化されている。この技術は、溶融紡糸法の延長線上にあり、量産化が容易なプロセスである。

帝人株式会社（以下帝人㈱と略記）では、複合紡糸技術を基本にし、超微細混練技術と紡糸技術を検討し、炭素超極細繊維を作製することに成功している。この技術は、将来的な量産技術への移行が容易であり、炭素超極細繊維のコストを小さく出来る可能性がある。また、得られる炭素繊維は、結晶性が優れ、導電性や力学物性に優れると思われる。

この技術を実用化するためには、生産性向上のための高速不融化・焼成技術の確立が不可欠である。また、キャパシター材料として炭素超極細繊維を用いるためには、高比表面積化技術の開発も必要である。

東京工業大学・応用セラミックス研究所（以下 東工大・応セラ研と略記）グループでは、熱可塑性の炭素前駆体を熔融せずに炭素材料にするための不融化处理に一般の空気ではなくヨウ素を用いることで不融化時間を飛躍的に向上させることに成功している。また、不融化の機構についても解明を行っている。

2. 2. 1. 2 ナノ溶融分散紡糸の技術課題

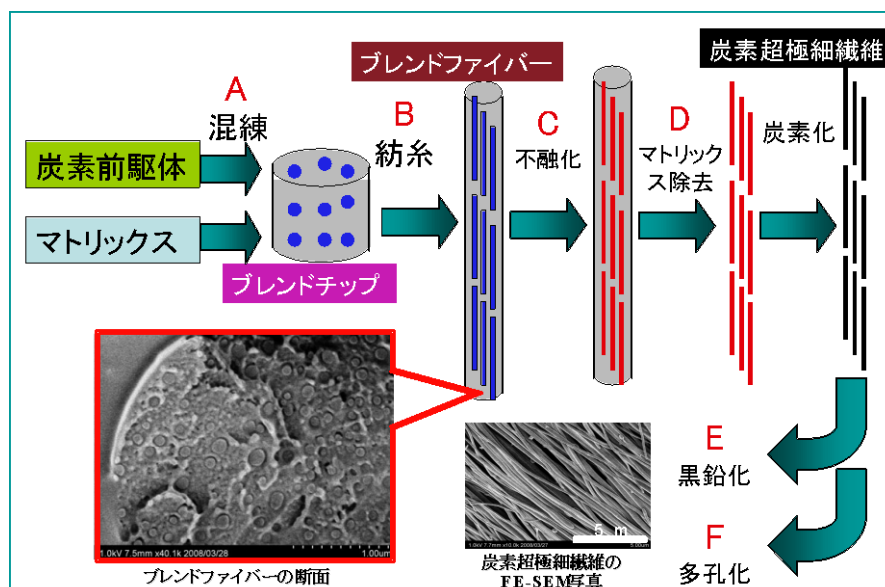


図 2.2.1.2-1 炭素超極細繊維(CNF)作製の主要プロセス

図2.2.1.2-1に炭素超極細繊維 (CNF) 作製の原理と主要なプロセス、並びに作製したCNFの用途の一例を示す。熱可塑性の炭素前駆体樹脂 (CPP) をそのまま熔融紡糸したのでは数 μm が限界で100 nm級の繊維を作製する事は難しい。そこで、CPPを熱消失性樹脂 (TVP) の中に混練して微小球として分散させた前駆体分散樹脂 (BP) を作製し (図中[A]のプロセス)、これをそのまま熔融紡糸する事によりTVP樹脂の中に分散した100 nm級のCPP繊維を作り込み[B]、このCPP繊維のみを取り出して超極細炭素繊維を得るのが本プロジェクトの原理である。炭素の高電気伝導性を発揮させるためには、繊維内の黒鉛結晶の配向が必要となり、そのためには原料として液晶構造を有するピッチがCPPとして有効である。また、紡糸過程でピッチに剪断力を与える事により液晶を繊維軸方向に配向させることが、このナノ溶融分散紡糸の重要なポイントの一つである。次に、これをそのまま加熱するとCPPもTVPも溶けて繊維形態を喪失する。そこで、CPPを熱的に安定化する工程 (熱硬化性にする) として、不融化处理を行う[C]。この工程は、これまで、30時間以上を要する事が分かっており、これを短縮する事が本プロジェクト目標の一つである。この不融化にはかなり難しい条件が付されている。すなわち、CPPのみが不融化され、TVPは変質しないことである。もしマトリクスのTVPも変質して熱硬化性になるとCPP繊維を単離する事が出来なくなる。例え少量でもTVPが変質すると、得られる炭素超極細繊維にアモルファスな炭素粉が、きな粉のように纏り付く事になる。不融化の方法としては、一般には空気が用いられ、酸素でCPPを架橋させるが、帝人と東京工業大学が特許を出しているヨウ素を導入して電荷移動錯体をつくり、末端の水素をHIとして系外に取り出して架橋する方

法の利用も考えられる。次の工程としてマトリックスを除去してCPP繊維を単離する工程が必要である[D]。最終工程が、要求特性に対応するための黒鉛化工程[E]と、多孔化処理[F]である。ウェアラブル電池等の小型電池を想定した場合、薄型電極を作製する必要があり、そのためには電気伝導性が高い超極細炭素繊維が求められる。前述したように、原料に液晶ピッチを選び、これをナノ溶融分散紡糸で配向させて3000℃の高温で黒鉛化処理することで対応可能である。しかし、薄型にして量産化するために印刷等に適した繊維径と繊維長の制御が必要であろう。多孔体を要求する応用分野は、スーパーキャパシターである。キャパシターとしての要求課題は、電気伝導性もさることながら、荷電粒子を炭素多孔体の中に出てくだけ多く集合させる事である。そのためには、比表面積を出来るだけ大きくし、且つ荷電粒子の脱着が容易な気孔径の制御が必要となる。一般に多孔化は炭素体を高温の空気、水蒸気、炭酸ガス等に晒す賦活処理が行われている。高結晶性のピッチ系炭素繊維では、賦活処理だけでは気孔径制御が難しいばかりか、賦活収率が極めて低い。そこで、本プロジェクトでは、東工大の発明を利用するべく、安価で、収率も高く気孔系制御が可能と予想されるリグニンをCPP原料として選び、これをヨウ素処理して気孔径制御する方法を中心に検討を進める。

尚、当初、マトリックス除去は少量実験ではうまくいっていた加熱除去で出来ると考えていた。しかし、産業化を考えた場合、CPPよりもTVPの方が量的に多い事から、廃棄処理や、炉の清掃が大きな問題となり、ひいては、コスト削減のネックともなりかねないことに気がついた。そこで、当初計画では記載されていなかった課題としてマトリックス除去の項目を追加した。次の工程は、単離した超極細CPPを炭素繊維にする炭素化工程が必要である。この工程は、化学的にも技術的にも大きな課題はないが、超極細繊維は嵩高い事と、飛散しないようにするための配慮が必要である。また、ヨウ素を使うプロセスは原子力での基準が課せられ、コスト高に結びつきプラント設計等の観点から課題が多い事から、不融化プロセス並びに高比表面積化プロセスにおいてヨウ素を使わないプロセスの研究も行った。また、最終年度にはコスト計算の結果、CNFが嵩高いことから、黒鉛化の焼成費用が膨大になる事が判明し、最適化プロセスの一環として検討を加えた。

2. 2. 1. 3 検討項目とその内容

東工大・応セラ研と帝人(株)の技術を組み合わせ、さらなる高機能化を図ることで、目標とする炭素超極細繊維を開発する。具体的には、超微細混練・紡糸技術、高速不融化、マトリックス除去、焼成技術、結晶構造制御技術等の確立により製造時間の短縮とそれに伴うコスト低減を図るために以下のような技術開発を行う。

(イ)溶融超極細混練・紡糸技術の研究開発

炭素超極細繊維や超微細構造繊維を作製するためには、その前駆体繊維中において有機物前駆体(CPPと略記)とマトリックスとの分散状態を如何に制御するかが重要である。そのためにはCPPとマトリックスとの溶融粘度や表面エネルギー、分散制御技術の確立が不可欠である。これら超極細混練・紡糸技術の確立を効率よく進めるためには、高分子のマイクロファイバー紡糸技術の知見を有効に活用することが重要である。帝人(株)は複合紡糸技術に関する知見を多く有している。そこで、これらの知見を基に、最適なマトリック

ス材料の選定や低コスト化に、中心とするCPPとの粘度調整技術、分散制御技術を開発し、炭素超極細繊維作製に最適な前駆体繊維を開発する。

東工大・応セラ研グループで開発した気孔径制御型高比表面積化材料の超極細繊維への展開を目的として、リグニン等CPPとするナノ溶融分散紡糸についても探索を行う。そのため、樹脂相溶性予備試験装置を用いてマトリックスの最適組み合わせを検討し、この系のナノ溶融紡糸技術の開発を帝人㈱と東工大・応セラ研で共同で行う。

(ロ)不融化の研究開発

炭素繊維の製造においては、溶融紡糸した繊維を安定化するために一般には空気による不融化が行われているが、この工程は長時間を要するため、生産性向上が難しいことが知られている。また、CPPから炭素繊維を製造するプロセスにおける炭素収率の低さが、大きなコスト高を生み出している。そのため、炭素超極細繊維の作製においても不融化時間の短縮と炭素収率の向上が重要な技術課題となる。そこで、安価な空気不融化法の最適条件探索並びにこれまでに見出した知見を利用し、炭素超極細繊維作製における不融化時間短縮を検討する。さらに、バッチ式不融化装置を導入し、ヨウ素不融化技術基盤として、マトリックス中への不融化ガス拡散性の向上や、マトリックス中での不融化反応機構の解明も行う。上記の解明された不融化機構に基づき、最適な不融化条件の開発を実施し、量産化のための基盤技術の開発も行う。

(ハ)マトリックス除去プロセスの開発

ポリマーブレンド繊維におけるピッチ繊維含有量は10%～30%で、細繊維化・高結晶化・高比表面積化の主流のプロセスではないが、90%～70%含まれるマトリックスをブレンド繊維から除去するプロセスを無視する事は出来ない。第1段階として、マトリックスの熱分解・昇華性のポリマーを用い、その分解・昇華の温度、時間、充填等の最適化の検討を進める。第2段階として、マトリックス除去方法の改善を検討するが、平行して根本的な見直しを行う予定である。

(ニ) 高比表面積化・結晶性制御技術の研究開発

炭素超極細繊維や超微細構造繊維を電極材料などに用いるためには、高比表面積化ならびに高い電気伝導度を発現することが重要である。そのためには炭素超極細繊維の高比表面積化ならびに結晶性制御技術の確立が必要である。帝人㈱では、これまでに非常に黒鉛化度の高い、炭素超極細繊維が作製できる可能性を見出している。

また、炭素超極細繊維の表面を反応場として用いることを考えると、成長した黒鉛結晶の端面を如何にして繊維表面に露出させるかも重要な技術である。これらを解決するために集中研に新規に導入する炭素化炉、黒鉛化炉を用いて、焼成条件、黒鉛化条件の最適化を行うと共に結晶成長機構を解明する。

さらに高機能化を図るための表面ナノ多孔化、超微細構造繊維化、被覆化、複合化技術の開発を検討する。例えば、高性能、高機能電池用部材に炭素超極細繊維を使用する場合、その表面構造の制御は極めて重要である。東工大・応セラ研グループは木材などを前駆体として用いたときにナノ多孔を有する炭素材料を作製することに成功している。そこで、

この知見などを基に、各種処理方法や最適な CPP を検討し、炭素超極細繊維や超微細構造繊維の表面ナノ多孔化機構の解明を行う。

解明した結晶性制御機構並びに多孔化機構を基に結晶性制御技術を確立すると共に、表面ナノ多孔化技術を確立するためにプロジェクトの後半では量産化のための基盤技術の開発を行う。

尚、ナノ溶融分散紡糸法により製造された超極細繊維や超微細構造繊維を各種材料として応用するためには、その構造や物性を正確に評価する技術の確立が不可欠である。例えば、炭素超極細繊維を電極材料等に用いる場合には、作製条件や構造と電気特性との相関などを把握することで材料設計の指針が得られる。

(ホ)最適化プロセス技術の開発

上記で開発した溶融紡糸、不融化技術、マトリックス除去技術を基に、高比表面積化・結晶性制御技術等の諸物性と生産性とのバランスの取れた最適化プロセス技術を検討し、優れた特性を有する炭素超極細繊維の生産性向上のために必要なプロセスを、コスト計算を反映させて確立する。

(ヘ)調査、報告、その他

炭素超極細繊維の応用展開を図るためには、その安全性評価も必須である。尚、この分野は時代の流れに敏感であり変化も速い事から、5年かけてタイムリーな調査を行う。

(ト)用途開発に向けた研究

炭素超極細繊維は、その他にも高熱伝導材料やコンポジットにおける補強材としての応用も考えられ、熱特性や力学物性の把握も重要である。そこで、東工大・応セラ研グループの保有する設備、並びに東工大の集中研に導入する各種評価装置等を活用し、これらの評価を実施する。

2. 2. 1. 4. 役割分担

ナノ溶融分散紡糸における水平連携と垂直連携の関係を図 2.2.1.4-1 に示す。研究開発は集中研方式を採用し東工大・応セラ研の施設と研究組織としてイノベーション研究推進体を利用する。さらに東工大と帝人(株)との間で共同研究契約を締結し、帝人(株)から開発研究員を派遣して共同で行う。それぞれの役割分担は表 2.2.1.4-1 のようになる。帝人(株)は主として紡糸・不融化及びプロセス技術を担当し、東工大は主としてヨウ素不融化、マトリックス除去、高表面積化、結晶制御技術を担当する。

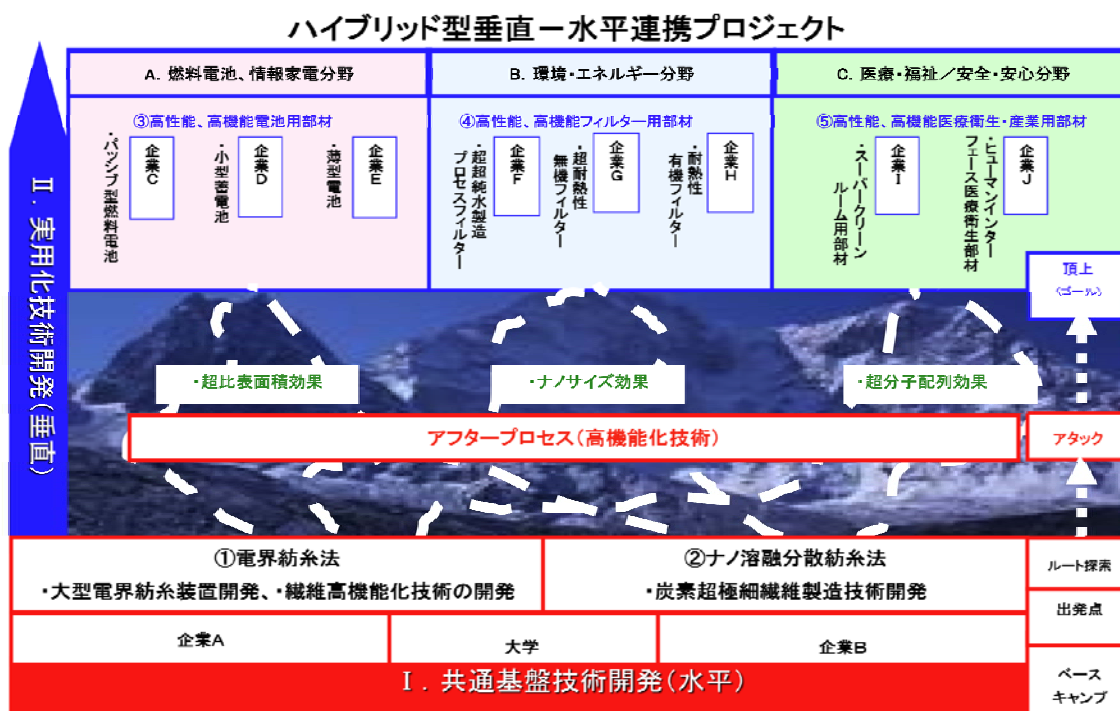


図 2.2.1.4-1 先端機能発現型新構造繊維部材基盤技術の開発プロジェクトの役割分担

表 2.2.1.4-1 役割分担

課題	具体的手法	主担当
②-1 溶融超極細混練・紡糸技術の研究開発	・低コスト炭素超極細繊維の前駆体繊維について、その超微細混練・紡糸技術を開発する。 ・気孔径制御型高比表面積化炭素超極細繊維の前駆体繊維について、その超微細混練・紡糸技術を開発する。	帝人 帝人・東工大
②-2 不融化の研究開発	炭素超極細繊維前駆体繊維の高速不融化・焼成技術を確認する。	東工大・帝人
②-3 高比表面積・結晶性制御技術の研究開発	炭素超極細繊維の表面ナノ多孔化・超微細構造繊維化などの高機能化機能を解明し、そのための技術を開発する。	東工大・帝人
②-4 最適化プロセス技術の開発	上記、高比表面積・結晶性などの物性とバランスをとりながら、炭素超極細繊維の生産性向上のために必要なプロセスを確認する。	帝人

2. 2. 1. 5 開発目標

ナノ溶融分散紡糸法では、超微細混練・紡糸技術、炭素不融化・焼成技術等の開発により、中間目標として平成20年度迄に直径500 nm、比表面積300 m²/gの炭素極細繊維を開発し、不融化時間を現状の1/3を達成する。最終目標として平成22年度においては平均直径100 nm、比表面積1500 m²/g、不融化時間を現状の1/10の炭素超極細繊維の製造技術を達成する。

表 2.2.1.5-1 に中間目標と最終目標並びにその妥当性を示す。

表2.2.1.5-1 中間目標と最終目標並びにその妥当性

項目	中間目標	最終目標	目標値の妥当性
繊維径	500nm	100nm	<ul style="list-style-type: none"> 薄型電池の電極では印刷による高容量化が求められ、超極細炭素繊維の開発が急務。 一般の溶融紡糸で作製する炭素繊維では繊維径7 μmで、特殊な方法で作っても1~2 μmが限界。 その一桁下を最終目標に設定。 中間目標は、その中間の500nmを設定した。
比表面積	300 m ² /g	1500 m ² /g	<ul style="list-style-type: none"> 一般の活性炭は賦活処理をして比表面積1000~2000 m²/gを達成。しかし、賦活処理は炭素を酸化して穴を開けるので、半分以上の炭素が消失。 中間目標は、賦活処理をしないでどこまで出来るかを調べる意味で300m²/gを設定。 最終目標はキャパシター等を想定した場合、外表面からの拡散距離が重要となり、ナノファイバーでは拡散距離を半径の50nmと短くする事で有利となることから1500 m²/gに設定。
不融化時間	現状の1/3	現状の1/10	<ul style="list-style-type: none"> 100 μm程度のブレンド繊維の中心部までを軟化点よりも低い温度で不融化するには30時間以上必要。 コスト削減ために、中間目標は1/3の10時間に設定。 最終目標は産業化を想定して1/10の3時間に設定。

2. 2. 1. 6 年度計画

表2.2.1.6-1に各研究開発課題の年度計画を示す。

表 2.2.1.6-1 各研究開発課題の年度計画

課題	2006	2007	2008	2009	2010	2011
溶融紡糸の研究開発	→					
不融化の研究開発	→					
脱マトリックス技術の開発		→				
高比表面積化・結晶性制御技術の研究開発	→					
最適化プロセスの技術開発	→					

2. 2. 2 成果、解決方法

概要

前章ではプロジェクトの背景・課題・検討項目・分担・目標について説明した。ここからは、5年間の成果を示す。実施した項目は多岐にわたるので、まず始めに全体に亘る概略を時系列に示す。

図 2.2.1.2-1 に示した計画当初のプロセスで説明する。まず始めに行ったのは原料の選択である。予備的検討から高結晶性の CNF には液晶ピッチを、高比表面積 CNF にはリグニンを選択し、海島構造の形成、曳糸性並びにコストの観点からマトリックス樹脂にはポリエチレン (PE)、ポリメチルペンテン (PMP) 並びにポリプロピレン (PP) を中心に検討を進め、混練の最適条件を決定した。次に紡糸に関しては、当初熔融延伸紡糸を検討し、CNF の結晶性を市販の C-CVD 繊維よりも高める事に成功したが、CNF の繊維径を 200 nm にするのが限界で、延伸力を大きくすると糸切れで力を加えられなくなり、ショットの混入も避けられなくなる。そこで、糸切れに無関係に力を加えられるメルトブロー (MB) 法に変更し、目標の 100 nm をクリアする事が出来た。また、リグニンに関しては、混練紡糸中に重合が進展し、曳糸性が悪くなる事から加熱中の滞留時間を最短に出来る遠心紡糸法を開発した。

ピッチ系、リグニン系いずれも熱可塑性の原料を用いて紡糸している事から、続く炭素化・黒鉛化の熱処理過程で再熔融を抑え、糸の形状を保つ必要がある。そのためのプロセスとして不融化が必要となる。当初、ブレンド繊維のマトリックスは不融化させず炭素前駆体だけを時間をかけて不融化するというトリッキーとも思える条件探しを行い、不融化時間の目標値をクリアする事は出来た。しかし、続くプロセスとして当初は加熱マトリックス除去法を検討していたが、このマトリックス除去に多くの課題が見つかり、プロセスの根本的な見直しに迫られた。不融化前にマトリックスを除去できれば不融化以降のプロセスが容易となる。そこで検討したのが、溶剤によるマトリックス除去である。一般に液晶ピッチには軽質分が含まれており、ベンゼンのように溶解性の低い溶剤にも一部溶解する事が知られており、糸形状の喪失が懸念された。しかし案ずるより産むが易しで、都合のよい溶剤を探す事が出来、溶剤法を開発する事が出来た。その結果、不融化は目標値を大幅に短縮する事に成功した。しかし、続いて思わぬ課題が立ちふさがった。ナノ材料特有の問題である。ナノファイバーの飛散に加えて炭素化・黒鉛化過程での焼結が問題となった。これらを解決したのが凍結乾燥である。これにより、飛散と焼結の両方の問題を同時に解決する事が出来た。最後にぶつかった壁は極めて高いものであった。即ち、CNF の焼結を抑制するために CNF を嵩高く充填したが、これが焼成コストを大幅に増大させた。炭素化温度を上げて活性を下げた後、容器に圧入する等の対応策は検討して方針を抑えたが、最適化には至らなかった。プロジェクトの後半はコスト削減に向けたプロセスの検討と用途開拓に注力し、安全性に関しても可能な範囲で検討を進めた。

2. 2. 3 成果の纏め

◎研究開発成果の纏めと今後の課題と解決策

表 2.2.3-1 にこれまでの顕著な成果を纏めて示す。この成果を最終目標値に照らして整理した達成度を表 2.2.3-2 に示す。いずれも最終目標をクリアして順調に推移したが、いくつか

の検討課題が残っている。今後の検討課題をコメントとして右欄に記した。

表2.2.3-1 検討課題と主要研究内容並びに顕著な成果

検討課題	主要な研究内容	顕著な成果
②-1 熔融超極細混練・紡糸技術の研究開発	超微細混練・紡糸技術を開発	1: 高結晶性を対象として液晶ピッチを設定し、これに適したマトリックスを選定し、 100nm φ 以下のピッチ系CNF を得た。 2: 高比表面積を対象としてリグニンを設定し、これに適したマトリックスを選定し、 130nm φ のリグニン系CNF を得た。
②-2 不融化的研究開発	高速不融化的・焼成技術を確立	1: 空気不融化的条件を検討して当初の30時間を 3時間 に短縮し、減圧マトリックス除去法を開発した。 2: ヨウ素処理 したピッチはヘキサン等の溶剤に不溶で、マトリックスは可溶である事を発見し、不融化的前にピッチ繊維の 単離 に成功した。 3: ヨウ素を使わずにピッチ繊維を 単離 する量産化に向けたプロセスを開発した。 4: 単離したピッチ繊維は 高速 の1.5時間で不融化的が可能となった。 5: リグニン系には酸溶液不融化的法を開発し、減圧マトリックス除去法で3時間を達成した。
②-3 高比表面積・結晶性制御技術の研究開発	高機能化技術を確立	1: 世界 最高の結晶性 を有する単結晶に近い超極細炭素繊維を開発した。 2: リグニン系CNF を ヨウ素処理 する事により賦活処理無しで600m ² /gを達成。リグニン系並びにピッチ系CNFをアルカリ賦活する事で 1500m²/g を達成した。
②-4 最適化プロセス技術の開発	生産性向上のために必要なプロセスを確立	生産性向上のために既存のプロセスを根本から見直し、 要素技術 の大幅な 改善 をした。

表2.2.3-2 研究開発の達成度

検討項目	最終目標	到達値	達成状況	コメント
繊維直径	100 nm	88 nm	◎	使用目的によっては太い繊維の混入が必要なこともあるが、繊維径分布の狭いCNFを作れる技術も必要。
比表面積	1500 m ² /g	1590 m ² /g	◎	賦活収率の更なる向上が必要。
不融化的時間	現状の1/10	現状の1/20	◎	不融化的時間は達成できたが、かさ高いCNFの焼成コストの問題が顕在化。

2. 2. 4 成果の意義

2. 2. 4. 1 開発品の位置づけ

本プロジェクトの諸外国に対する優位性を表 2.2.4-1 と表 2.2.4-2 に示した。表中、従来品と記したものは、プロジェクトスタート時の市販ナノファイバーで、世界水準と記したものはプロジェクトがスタートしてから市販されたナノファイバーである。開発品は世界水準と同程度あるいは優位にあり、薄型電池の電極材として、垂直連携で試作した結果では、従来品よりも優れた特性が得られている。尚、ポリマーブレンドによる NCF の作製はプロ

ジェクトメンバーのオリジナルであり、現時点で得られた超極細炭素繊維の結晶性は表 2.2.4-1 に示したように世界最高レベルである。また、PJ 終了間際に明確となった黒鉛化 CNF の特異な形態と単結晶に近い構造は、開発 CNF の新たな展開の可能性を示唆している。

表 2.2.4.1-1 開発炭素超極細繊維と市販品

	開発CNF	従来品 VGCF-H	世界水準 VGCF-S
繊維系(nm)	88	150	80
繊維長(μm)	10	8~10	8~10
体積抵抗率 (Ωcm)	0.009	0.019	0.014
黒鉛結晶面 間隔 d_{002} (nm)	0.3371	0.3382	0.3382~ 6
黒鉛結晶子 厚さ l_c (nm)	55	30	19~30
含有金属元 素(ppm)	<3	30	-

表 2.2.4.1-2 出口を同じくする競合品との比較優位

特性・方式等		原料	純度	繊維 径	繊維 長	分散 性	電気 伝導 性	コスト
開発品	高結晶	ヒッチ	◎	△	◎	◎	◎	○
	高比表面積	リグニン	◎	△	◎	◎	△	◎
従来法	VGCF (ECVD 法)	軽質炭化水素	X	○	△	△	△	X
	アーク法	炭素材料	△	◎	△	△	△	X
世界水準	VGCF S (CVD 法)	軽質炭化水素	X	◎	△	△	△	X
	スーパーグロー (CVD 法)	軽質炭化水素	△	◎	△	△	△	X

2. 2. 4. 2 市場創出効果（市場拡大、創造）

市場が期待されるカーボンナノファイバー製品展開図を図 2.2.4.2-1 に示す。図中のいくつかを下記に示す。

・ユビキタス社会の展開

リチウムイオン電池やさらに高容量が見込まれる有機ラジカル電池はユビキタス社会の展開に不可欠である。小型化に伴う電極の印刷等に適した高電気伝導性の超極細繊維が求められている。開発した炭素超極細繊維を用いることでより高容量の有機ラジカル電池が製造できる事が実証されている。

・車社会の発展

リチウムイオン電池やスーパーキャパシターは、ハイブリッド車や EV 車を実用化する上で車社会の発展に重要な部品である。スーパーキャパシターでは高純度化と高比表面積の付与並びにコスト低減が重要であり、開発した炭素超極細繊維を用いることで可能となる。

・ガス貯蔵

気孔径制御が可能となると、選択吸着によるガス分離、ガス貯蔵等への市場拡大の可能性が高い。

・ C/C 複合材料への展開

カーボンブラック等のナノ材料をピッチ等に添加すると組織制御が可能となる事が以前から言われている。カーボンナノチューブを添加して組織制御ばかりでなく、高強度化も期待されているが、価格の点で諦めている研究者が多い。開発した炭素超極細繊維は、この点に応えられるであろう。

◎新たな技術領域開拓への期待

- ・ ナノ溶融分散紡糸法（ポリマーブレンド法）は、分子配向技術の開発や繊維径制御技術の向上、並びに気孔径制御技術の向上をもたらし、炭素材料の分子配向制御や、内外径を制御したナノ中空繊維の開発から医療用材料、ガス分離材料への展開等が期待される。
- ・ CPP のみを溶剤不溶性に出来る事を見出しており、あらたな炭素材料の製造技術への展開が期待される。

◎競合技術と比較してナノ溶融分散紡糸法の優位性（表 2.2.4.1-2）

- 1：ナノ溶融分散紡糸法では金属触媒を使用しない ⇒ 除去処理を必要としない。
- 2：結晶性向上は電気伝導性、熱伝導性、弾性率向上に有効であり、それには如何に炭素前駆体中の液晶を発達させ且つ配列させるかがキーポイントである。 ⇒ ナノ溶融分散紡糸法では紡糸過程で強い剪断力を与えて配向させるので、結晶性、電気伝導性に優れた超極細炭素繊維の製造が可能である。
- 3：ナノ溶融分散ナノ溶融分散防止法では、従来の熱分解 CVD 法に比べて繊維長の長く、しかも直線性の優れた炭素超極細繊維を得ることができる。 ⇒ したがって、マトリックスに分散する際の分散性に優れ、かつ長い繊維がマトリックス中でのネットワークを作りやすい。そのため電気伝導性や熱伝導性に優れた成形体を製造することが可能となる。



図2.2.4.2-1 市場が期待されるカーボンナノファイバー製品展開図

2. 2. 5 成果の発表 (国際会議発表、学会発表、特許、講演会)

◎国際会議発表

- ・ ”Effects of carbon nano-fiber alignment on the electrical and mechanical properties of polymer composite.”, Eiichi YASUDA, Takashi AKATSU, Nobuyuki HOTEIDA, Takashi ENAMI, Leslie Joy G. LANTICSE・ Yasuhiro TANABE, International Nanofiber Symposium 2007, 2007.6.18-19, TITech.
- ・ “Preparation of Silicon Carbide-Based Nanofibers from Polycarbosilane by using polymer Blend Technique”, Asao Oya, et al., International Nanofiber Symposium 2007, 2007.6.18-19, TITech.
- ・ ”Graphitization of Carbon Nano-Fiber/Furan Char Matrix Composites”, Eiichi Yasuda, et al., 6th Inte.Conf.on High Temp.Cera.Matrix Compo., 2007.9.4-6, New Delhi India.
- ・ “CARBONIZATION BEHAVIOR OF IODINE-TREATED CARBONACEOUS MESOPHASE” Takashi Nishizawa, Tomohiro Furukawa, Asao Oya, Mitsunao Kakuta, Takashi Akatsu Eiichi Yasuda, Int.Symp.on Carbon 2008, 2008.7.13-17, Nagano
- ・ FORMATION OF THE NEEDLE-SHAPED CARBONS BY COLD PLASMA IMPROVEMENT, Masaaki Katoh, Takeo Ohte, Michiya Ota and Eiichi Yasuda, Int.Symp.on Carbon 2008, 2008.7.13-17, Nagano.
- ・ “Carbon Fibers from Micro to Nano”, Eiichi Yasuda, Japan-German seminar (JSPS117Meeting), 2010.9.21, Tokyo.

◎国内学会発表：

- ・ 「炭素質液晶へのヨウ素の吸収とその炭素化・黒鉛化挙動」、西澤 節、古川 奉寛、安田 榮一、炭素材料学会年会 2007 年 11 月 28 日～30 日、ビーコンプラザ
- ・ 「ナノ溶融分散紡糸法による炭素超極細繊維の創製」小村伸弥・角田三尚・三好孝則、赤津隆、西澤節・大谷朝男・安田榮一、ポリマー材料フォーラム 2009 年 11 月 26 日～27 日 東京
- ・ 「ナノ溶融分散紡糸法による炭素超極細繊維の創製」小村伸弥・三好孝則・西澤節・赤津隆・大谷朝男・安田榮一、炭素材料学会年会 2009 年 12 月 1 日～3 日 仙台
- ・ 「TPD-MS による炭素・黒鉛の評価」西澤 節・宮嶋 尚哉・守屋 圭子・安田 榮一、炭素材料学会年会 2009 年 12 月 1 日～3 日 仙台
- ・ 「易黒鉛化性炭素系ナノファイバーを用いたリチウムイオンキャパシタ」今井かおり、白石壮志、小村伸弥、三好孝則、安田榮一、炭素材料学会年会 2009 年 12 月 1 日～3 日 仙台
- ・ 「カーボンナノファイバーの充填密度と体積抵抗」安田榮一・赤津隆・小村伸弥、炭素材料学会年会 2010 年 12 月 1 日～3 日 姫路
- ・ 「TPD-MS 装置を用いた炭素への吸着ガス評価—(1) 弱吸着ガス」、西澤節・守屋圭子・安田榮一、炭素材料学会年会 2010 年 12 月 1 日～3 日 姫路
- ・ 「TPD-MS 装置を用いた炭素への吸着ガス評価—(2) 強吸着・化学吸着ガス」西澤節・守屋圭子・安田榮一、炭素材料学会年会 2010 年 12 月 1 日～3 日 姫路
- ・ 「易黒鉛化性炭素系活性炭ナノ繊維電極の電気化学 QCM 分析」山口創一・今井かおり・白石壮志・小村伸弥・安田榮一、炭素材料学会年会 2010 年 12 月 1 日～3 日 姫路

◎特許

- ・ ナノ溶融分散紡糸グループ全体として 63 件（内 PCT 出願＝8 件）
- ・ ナノ溶融分散紡糸法による炭素超極細繊維製造技術の開発として、下記の 17 件（内 PCT 出願 1 件、海外出願 5 件）

番号	出願者	出願番号	国内/国外/PCT	出願日	状態	名称	発明者	メモ
1	帝人(株)	特願2008-100029	国内	2008.4.8	出願	炭素繊維の製造方法	小村伸弥、三好孝則、安田栄一	減圧M除去
2	帝人(株)	特願2008-100030	国内	2008.4.8	出願	超極細炭素繊維及びその製造方法	小村伸弥、角田三尚、三好孝則、安田栄一	結晶性と電気伝導性
3	帝人(株)	特願2008-170526	国内	2008.6.30	出願	炭素繊維の製造方法	小村伸弥、三好孝則、安田栄一	MPH/PEの単孔とメルトブローを超音波分散して不織布
4	帝人(株)	特願2009-091009	国内	2009.4.3	出願	炭素繊維の製造方法	小村伸弥、三好孝則、安田栄一	シングルノズルチャンバー湿式ジェットミルによる分繊処理
5	帝人(株)	特願2008-170527	国内	2008.6.30	出願	炭素繊維の製造方法	小村伸弥、三好孝則、安田栄一	減圧加熱M除去
6	日本電気(株)	特願2008-287971	国内	2008.11.10	出願	二次電池及びその製造方法	岩佐繁之、中原謙太郎(日本電気)、安田栄一(東工大)、三好孝則(帝人)、五十住宏(DIC)、藤本信貴(住化)	高分子ラジカル材料/炭素繊維複合電極を用いた二次電池
7	帝人(株)	特願2008-306111	国内	2008.12.1	出願	ビッチ繊維の製造方法	三好孝則、角田三尚、安田栄一、西澤節	ヨウ素含有溶媒による脱マトリックス
8	帝人(株)	特願2009-091008	国内	2009.4.3	出願	超極細炭素繊維の製造方法	三好孝則、小村伸弥、安田栄一、大谷朝男	リグニンCNF作製時、PEOを使用
9	帝人(株)	PTC/JP2009/057406	PCT	2009.4.6	出願	炭素繊維及びその製造方法	小村伸弥、角田三尚、三好孝則、安田栄一	(特願2008-10029,30合体、日米欧韓中移行済み)
10	帝人(株)	米国特願12/936,799	国外	2009.4.6	出願	炭素繊維及びその製造方法	小村伸弥、角田三尚、三好孝則、安田栄一	(特願2008-10029,30合体)
11	帝人(株)	欧州出願(番号照会中)	国外	2009.4.6	出願	炭素繊維及びその製造方法	小村伸弥、角田三尚、三好孝則、安田栄一	(特願2008-10029,30合体)
12	帝人(株)	韓国特願2010-7024412	国外	2009.4.6	出願	炭素繊維及びその製造方法	小村伸弥、角田三尚、三好孝則、安田栄一	(特願2008-10029,30合体)
13	帝人(株)	中国特願200980121444.8	国外	2009.4.6	出願	炭素繊維及びその製造方法	小村伸弥、角田三尚、三好孝則、安田栄一	(特願2008-10029,30合体)
14	帝人(株)	特願2010-507294	国内	2009.4.6	出願	炭素繊維及びその製造方法	小村伸弥、角田三尚、三好孝則、安田栄一	(特願2008-10029,30合体)
15	帝人(株)	台湾特願98111505	国外	2009.4.7	出願	炭素繊維及びその製造方法	小村伸弥、角田三尚、三好孝則、安田栄一	(特願2008-10029,30合体)
16	帝人(株)	特願2010-176199	国内	2010.7.4	出願	極細炭素繊維綿状体の製造方法	小村、角田、西澤、安田	溶剤処理、凍結乾燥。綿状体
17	帝人(株)	特願2011-028731	国内	2011.2.14	出願	白金担持極細炭素繊維綿状体の製造方法	小村、角田、安田	白金触媒担体綿状体

区分	特許出願			論文		その他外部発表(プレス等)
	国内	外国	PCT 出願	査読付き	その他	
年度						
H18 年度	0					
H19 年度	0			1 件	3 件	5 件
H20 年度	6 件			2 件		
H21 年度	2 件	5 件	1 件		4 件	
H22 年度	2 件			2 件(投稿中)	5 件	1 件

◎講演会；

- ・「炭素材料の構造制御と用途展開」大谷朝男、炭素ナノファイバー講習会、2007 年 5 月 21 日 東工大

- 「炭素材料の物性の特異性」安田榮一、炭素ナノファイバー講習会、2007年5月21日 東工大
- 「炭素材料の原料（液晶ピッチを中心として）」西澤節、炭素ナノファイバー講習会、2007年5月21日 東工大
- 「カーボンファイバーを魅力有る材料にする異方性制御」、安田榮一、ナノファイバー技術戦略研究会講演会「世界を引っ張るカーボンファイバーの用途開発」2007年12月4日 東工大
- 「ポリマーブレンドを活用する新規構造炭素繊維調整の可能性」、大谷朝男、ナノファイバー技術戦略研究会講演会「世界を引っ張るカーボンファイバーの用途開発」2007年12月4日 東工大
- ”カーボンナノファイバー ―電界紡糸法とポリマーブレンド紡糸法を中心に―” 大谷朝男、 第24回複合材料セミナー 2011年2月18日 東京

2. 3 高性能、高機能電池用部材の開発

2. 3. 1 パッシブ型燃料電池の開発

2. 3. 1. 1 計画、目標

[背景]

(1) モバイル燃料電池の必然性

携帯電源の変革は、携帯電子機器の変革により加速されてきている。

ホームビデオカメラやノートパソコンの出現により、ニッケル水素二次電池よりも電力容量の大きなリチウムイオン二次電池が開発された。これにより現在デジタルカメラや携帯電話、電子システム手帳（PDA）も普及した。しかし、電力消費の激しいテレビ電話やテレビ放送の動画を視聴できる携帯電話や小型モバイルパソコンが出現し、リチウムイオン二次電池では限界が来ている。そこでこれらのパワーイーターに対応できる携帯電源としてモバイル燃料電池が期待されている。モバイル燃料電池は充電の代わりに燃料の充填を行うもので場所や時間の制限を受けない（規制緩和後）。そして、今後ウェアラブル電子機器や健康管理・介護用のヘルスケアスーツ、ヒューマノイド型ロボットなどの普及もウェアラブル型のモバイル燃料電池の開発により加速され得る。

燃料電池は、大きく分けて3種類ある。規模の大きいものから、定置型、移動体型、そして携帯型モバイル燃料電池である。本研究開発では、携帯型モバイル燃料電池としてパッシブ型燃料電池の開発を行う。

本プロジェクトの中での位置づけは以下のとおりとなる。東京工業大学とパナソニックファクトリーソリューションズ株式会社からなる基盤技術開発（水平）にて電界紡糸装置の量産装置の開発を行う。それにより得られる超極細繊維を利用し、当社の焼成技術により炭素化し超極細炭素繊維（Carbon Nano Fiber Fabric=CNFbc と略す）を作製する。このCNFbcを燃料電池の拡散層の一部に使用することにより大幅な出力向上を果たし、パッシブ型燃料電池を実用化する実用化技術開発（垂直）を行う。以上の垂直－水平連携の枠組みの中で当社は実用化を検討する位置づけとなる。

[技術課題]

本研究開発における開発テーマはモバイル燃料電池である「パッシブ型燃料電池の開発」である。ここでパッシブ型燃料電池であるダイレクトメタノール型燃料電池について概説する。

(1) ダイレクトメタノール型燃料電池の構造

モバイル燃料電池の燃料としてはメタノールが使用される。水素ガスは高圧ボンベが必要であり取り扱いには厳重な注意が必要である。メタノールは液体燃料であるがカートリッジを用いれば扱いやすく安全である。

メタノールを直接反応させるダイレクトメタノール型燃料電池の構造は、中心に電解質膜があり、その両側表面に触媒がコートされ、それに両側から多孔質の電極（拡散電極）が接合させてある。この電解質膜と電極の接合体（MEA）を燃料および空気を通す流路が刻まれた集電体で圧縮固定してある。

(2) アクティブ型とパッシブ型ダイレクトメタノール型燃料電池の違い

ダイレクトメタノール型燃料電池は、燃料や空気の供給様式の違いで2種類に分けられる。一つはアクティブ型で、ノートパソコンなど比較的高出力の電子機器用に燃料や空気を送るポンプとファンが備わっている。もう一つはパッシブ型で携帯電話などの小型薄型軽量の電子機器用に燃料や空気を自然供給するタイプである。これは開発が進んでいる燃料電池であるが、フラッディングなどの様々な課題がある。

(3) ダイレクトメタノール型燃料電池における反応中心と拡散電極の機能

ダイレクトメタノール型燃料電池の発電のしくみは、陽極ではメタノールが触媒上で酸化されて二酸化炭素と水素イオンと電子が生成する。生成した水素イオンは電解質膜を、電子は外部回路を通過して陰極へ移動する。陰極触媒上では酸素と水素イオンと電子が反応して水蒸気を生成する。この時、電子と酸素は拡散電極を通して供給される。よって拡散電極は電子伝導性と物質拡散性が両立する構造である必要がある。一般的には炭素繊維の不織布、いわゆるカーボンペーパーが用いられる。

(4) 従来の拡散電極における技術課題

ダイレクトメタノール型燃料電池において、電流密度を増大させていくと、多量の二酸化炭素と水蒸気が発生する。①陽極では発生する二酸化炭素が泡となりメタノールの供給を妨げ、陰極では発生する水蒸気は液化して炭素繊維の隙間を水滴でふさいでしまい（フラッディング）、酸素の供給を妨げ、電池の発電特性を低下させてしまう。また、②炭素繊維と触媒粒子の接触が不十分で電子の遣り取り（集電性）に改良の余地がある。さらに、③長時間の使用においては触媒粒子の脱離も発生する。

(5) 炭素繊維不織布拡散電極における問題点

炭素繊維不織布拡散電極における前述の3つの課題に対して、不織布の網目の大きさを調整することで解決を図る方法も考えられる。しかしながら、網目を粗くすると薄くなり通気性が向上するが、集電性や触媒保持性が低下する。逆に網目を細かくすると通気性が低下してしまい、トレードオフとなる。

(6) 超極細炭素繊維複合電極（CNFbc 複合電極）によるブレイクスルー

以上のような既存の問題点に鑑み、電界紡糸による超極細繊維を使用し、焼成することにより得られた超極細炭素繊維複合電極を用いたブレイクスルーを提案した。

これは、電導性を有し太さがナノメートルオーダーの超極細炭素繊維で構成された布地、つまり、超極細炭素繊維布を拡散電極として応用するというものである。拡散電極を超極細繊維で構成することにより、網目を細かくしても電極の厚さを薄くすることが可能で、通気性が高く、集電性と触媒保持性も同時に高いものが得られる。このような拡散電極を使用することにより、酸素と燃料を負荷なく供給し、効率よく電力を取り出すことが可能となる。

[検討項目]

検討項目としては、以下の7項目が挙げられ、その説明を以下に示す。

- ・超極細炭素繊維複合電極の開発
- ・最適触媒層の開発
- ・最適電解質膜の選択
- ・MEA 形成技術の研究開発
- ・最適集電体の開発
- ・燃料電池の開発
- ・性能評価技術

(1) 電極開発への取り組み

電界紡糸技術により PAN 溶液またはシルク溶液等で超極細繊維層を形成し、弊社の焼成技術を利用し焼成することにより、超極細繊維層が炭素化し、超極細炭素繊維複合電極が形成される。この超極細炭素繊維複合電極により、従来の炭素繊維不織布での3つの問題が解決され、出力向上が達成され得る。ちなみに3つの問題とは、①生成した水蒸気の水滴化により、酸素供給を阻害（フラッディング現象）②低い集電性③触媒粒子の脱離である。開発項目としては以下のとおりである。超極細層に適した拡散層基材の開発、特に最適基材形状（構造、厚み等）の開発、最適超極細炭素繊維の開発、焼成技術の開発、得られた超極細炭素繊維複合電極構造の最適化と性能評価方法の研究開発にまず取り組み、その後、超極細炭素繊維複合電極の革新的生産技術の開発、量産化技術の検討を行っていく。

(2) 電池化への取り組み

ダイレクトメタノール型燃料電池を開発するために、まず単セルである膜・電極接合体（MEA）の開発を行う。MEA の現時点での課題としては、以下の3点が挙げられる。

触媒：触媒は一般的には、燃料極側にカーボンブラックに担持した白金・ルテニウム、空気極側に同じく白金が使用されている。最適な触媒層を形成する技術を開発することが課題である。

電解質膜：電解質膜は一般的にはデュポン社のナフィオン膜が使用される場合が多い。膜の問題としては、気相と液相を分離するための機械的強度が必要であるが、厚くすると水素イオンの伝導度が低下する。逆に薄くすると、水素イオン伝導度は向上するが、燃料のメタノールのクロスオーバーが発生し、燃料極側のメタノールが空気極まで通過し、出力効率が低下する。弊社では電極に適した電解質膜の選択を行う。

電解質膜・触媒層・拡散層の接合技術：発電機能を発現するための、膜・電極接合体（MEA = Membrane Electrode Assembly）を作製する技術である。触媒とバインダを混合し、触媒ペーストを作製し、拡散層もしくは電解質膜側に塗布し、構成部材をホットプレス等により一体の接合体とする。触媒層の塗布方法、塗布条件、ホットプレス条件等により、電池性能が左右されるため、最適作製方法・条件を探す必要がある。

以上のMEAの課題をクリアした上でダイレクトメタノール型燃料電池を作製するには、得られたMEAを燃料の流路が確保された集電体で挟み込み電池とする。パッシブ型燃料電池では、燃料の供給が自然供給であり、燃料の拡散のためには、集電体構造の設計が重要となる。集電体は拡散層と接するため、拡散層構造にも依存し最適な集電体を開発する必要がある。

更に電池としては、セル組み立て技術の開発、耐久性の検討も必要である。

[目標値とその妥当性]

表 2.3.1.1-1 目標値とその妥当性

検討項目	中間目標	最終目標	目標値の妥当性
燃料電池出力(mW/cm ²)	50	100	最終目標は現時点で世界最高レベルに匹敵する値である。 開発したCNFbc複合電極は電池出力を1.5倍にする効果があり、パッシブ型燃料電池の大幅な小型化が可能となり、携帯機器等への搭載が容易となる。
拡散層の厚さ(μm)	120	100	薄層化することにより、燃料の拡散に優れる拡散層が得られる。

[最終目標に対する達成度]

表 2.3.1.1-2

最終目標に対する達成度

最終目標	最終目標	達成値	達成度	内容
燃料電池出力(mW/cm ²)	100	100	達成	燃料電池全体でのレベルアップとCNFbcによる集電性・拡散性・排水性により目標を達成することができた。 今後は燃料電池の実用化に向けて市場の動向をウォッチングしながら研究開発を進めていく。
拡散層の厚さ(μm)	100	113	達成とみなす	拡散層の厚さは薄ければよいというものではなく、集電性と拡散性のバランスが取れる最適値があることが判明した。

2. 3. 2 小型蓄電池の開発

2. 3. 2. 1 計画、目標

[背景]

今後、高性能な携帯用情報家電機器やハイブリッド自動車、燃料電池自動車などが普及するためには、出力密度およびエネルギー密度が高く、瞬発力に優れ長寿命な蓄電池が不可欠である。これらの特性を満たす蓄電池の候補として、電気二重層キャパシタが挙げられる。電気二重層キャパシタは、瞬発力に優れ、長寿命であるという特性は有していたが、従来はエネルギー密度が小さいという特性があった。

そこで、この優れた特性を維持したままエネルギー密度を向上させた電気化学キャパシタの開発が検討されている。エネルギー密度を向上させるためには、従来電極材料として用いられてきた活性炭よりも優れた電極材料が不可欠である。また、大容量電気化学キャパシタを普及させるためには、電気容量当たりのコストを如何に削減できるかにかかっている。

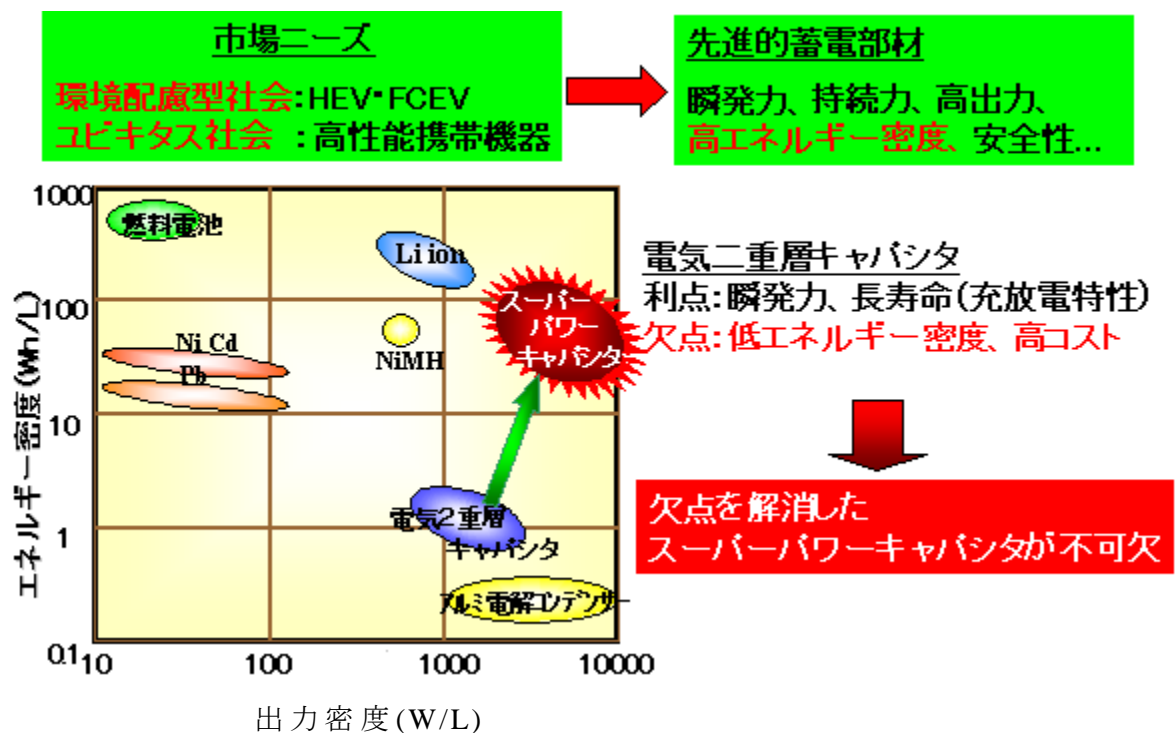


図 2. 3. 2. 1-1 背景

これらの要求に応えるべく図 2.3.2.1-2 に示すごとく、共通基盤技術開発におけるナノ溶融分散紡糸法による炭素超極細繊維を応用し、高性能、高機能な小型蓄電池を開発する。

ハイブリッド型垂直－水平連携プロジェクト

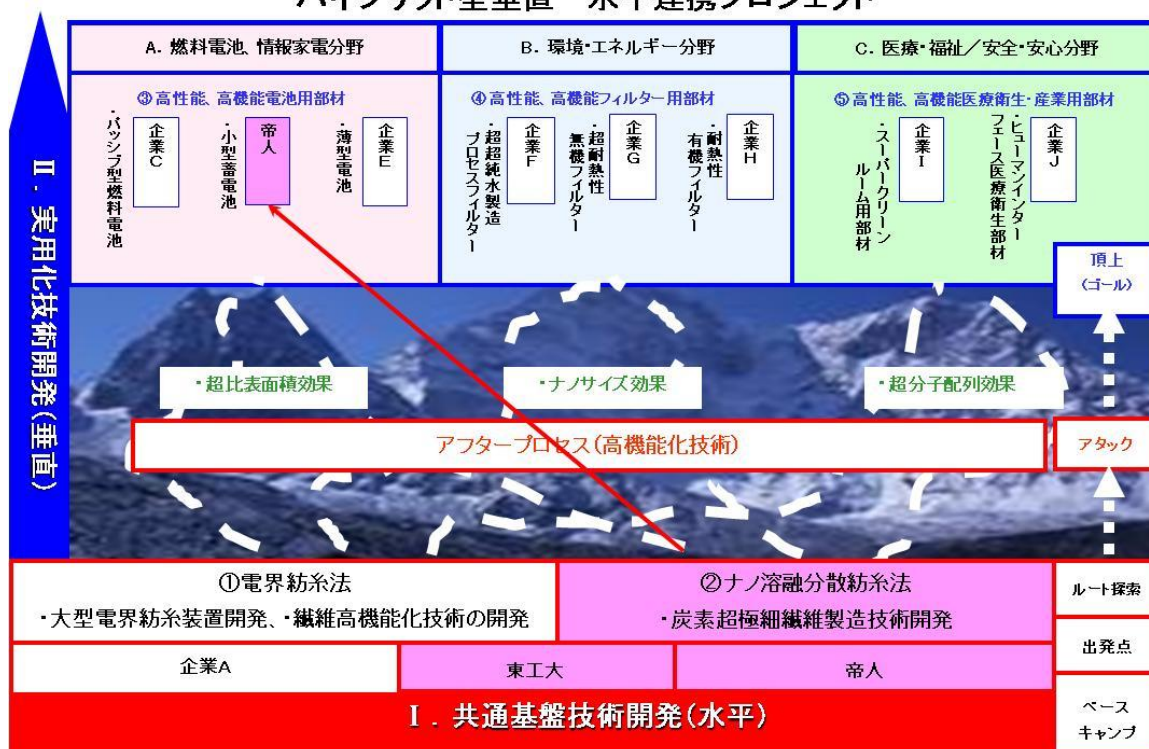


図 2.3.2.1-2

[技術課題]

小型蓄電池を開発するにあたり、表 2.3.2.1-1 に示す開発テーマ及び技術課題を挙げ、取り組むこととした。

表 2.3.2.1-1 開発テーマと技術課題

開発テーマ	技術課題
小型蓄電池の性能向上	電気化学キャパシタ性能発現機構解析
	高性能電極用炭素超極細繊維の開発
小型蓄電池作製技術開発	セル作成技術開発
	量産化技術開発

[検討項目とその説明]

上記、表 2.3.2.1-1 に記した技術課題を解決する為の検討課題及びその手段を表 2.3.2.1-2 に示す。また、検討を実施していくにあたっての役割分担を図 2.3.2.1-3 に示す。

表 2.3.2.1-2

検討課題	手段
電気化学キャパシタ性能発現機構解析	炭素超極細繊維の構造と、電気化学キャパシタの特性との相関関係を検討し、キャパシタ電極材料として適した構造を設計するための基礎データを把握する。
高性能電極用炭素超極細繊維の開発	上記によって得られたデータを下に、キャパシタ電極材料として適した炭素超極細繊維の製造方法を確立する。
セル作成技術開発	上記によって得られた炭素超極細繊維を用いて、電気化学キャパシタを作成する技術を確立する。
量産化技術開発	電気化学キャパシタの量産化技術を確立する。

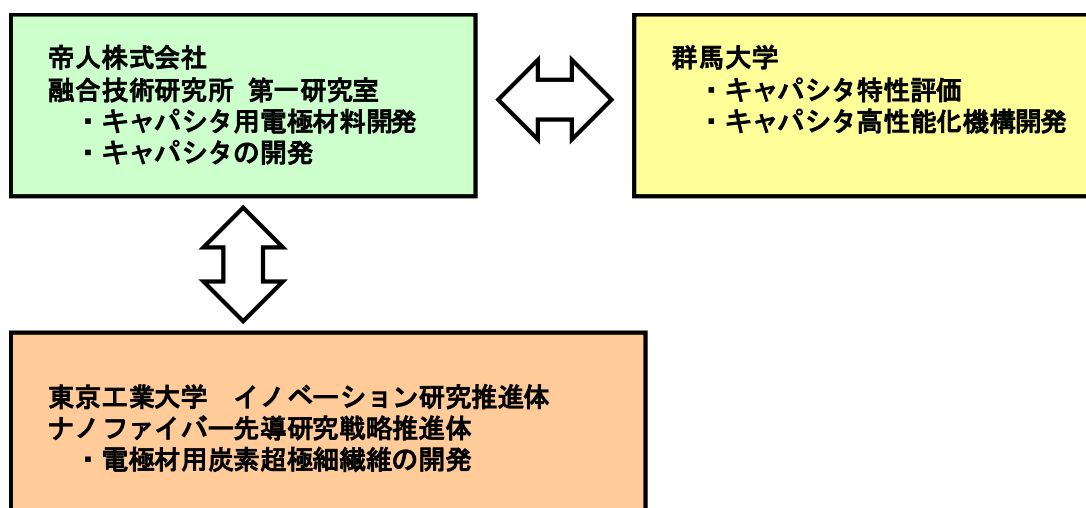


図 2.3.2.1-3 役割分担（グループ内体制図）

[成果のまとめ]

表 2.3.2.1-3

検討課題	主要な研究内容	顕著な成果
③-(2)-1 高性能電極用炭素超極細繊維の開発	炭素超極細繊維の微細化、高比表面積化の検討。	高圧噴射流を用いることで、炭素超極細繊維の微細化が可能であることを確認した。また、CO ₂ 賦活処理により炭素超極細繊維の比表面積が増大することを確認した。
③-(2)-2 電気化学キャパシタ性能発現機構解析	炭素超極細繊維高比表面積化による高容量化。ハイブリッドキャパシタによる高容量化。	炭素超極細繊維の比表面積を増大させることで、キャパシタの容量が大きくなることを確認した。また、ハイブリッド化によって中間目標値を達成することに成功した。
③-(2)-3 セル作成技術開発	ハイブリッドキャパシタ作製技術を開発する。	評価用ハイブリッドキャパシタ作製技術を確立した。

[目標値とその妥当性]

表 2.3.1.2-4

検討項目	中間目標	最終目標	設定理由
エネルギー密度 (Wh/L)	20	200	現在提案されているうちで最高性能レベルの電気二重層キャパシタと比べ、約5倍の値である。また、電極材料のコストは、炭素超極細繊維を用いると、最高性能レベルの電気二重層キャパシタに用いられている電極材料の1/2となることが期待される。その結果、電気容量当たりのコストが既存技術に比べて大幅に低減できる。
出力密度 (kW/L)	5	10	現在提案されているうちで最高性能レベルの電気二重層キャパシタと比べほぼ同等の値である。エネルギー密度を重視したことから出力密度は現実的な値とした。

[最終目標に対する達成度]

表 2.3.1.2-5

検討項目	最終目標	達成値	達成度	内容
エネルギー密度	200 Wh/L	100 Wh/L	未達だが 実用化可 能レベル には達成	ハイブリットキャパシタにおいて、賦活化した炭素超極細繊維と易黒鉛化性炭素の粉砕品との混合電極を正極に用いることによって、電極内の炭素材料の密度を上昇させることができ、エネルギー密度を向上させることができた。しかし、エネルギー密度の目標値である 200 Wh/L を達成することは出来なかった。
出力密度	10 kW/L	>10 kW/L	達成	ハイブリットキャパシタにおいて、電極組成および電極成形法検討による電極の薄葉化を行い、出力密度を向上させることができた。これにより目標とする 10 kW/L を超える出力密度を達成することができた。

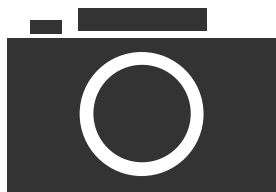
[実用化の見通し]

近年、重要性が高まっている蓄電デバイスの開発において、電気化学キャパシタおよび電気化学キャパシタ用炭素材料の実用化を目指す。電気化学キャパシタは次世代蓄電デバイスとして最近脚光を浴びており、これまでの各種キャパシタの主な用途であった電源平滑化、ノイズ吸収用などの用途以外に、バックアップを目的とした利用が進められている。更に、自動車用途としても、ハイブリッド自動車などの電子制御ブレーキシステムの補助電源としても利用されるとともに、アイドリングストップの再始動時の電力アシスト、電動パワーステアリングのピーク電流アシストなどへの使用が検討されている。

このように拡大が見込まれる電気化学キャパシタ市場において、最終的に主要用途と考えている自動車用途への採用のためには、信頼性の確保が極めて重要である。そこで、第1ステージとして各種携帯機器向け小容量キャパシタで参入し、ついで各種バックアップ電源や移動機器用電源など中容量キャパシタへと拡大し、最終的に自動車用途に展開したい。(図 2.3.2.1-4)

1st ステージ：小容量キャパシタ

各種携帯機器バックアップ電源
(携帯電話、デジタルカメラなど)



デジタルカメラ



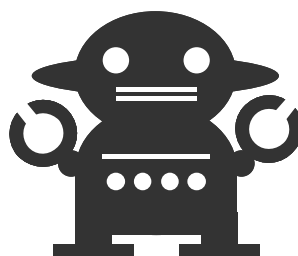
携帯電話

2nd ステージ：中容量キャパシタ

各種電源 (UPS)
フォークリフト等建設機械
自動車用電子システム用バッテリー
ロボット



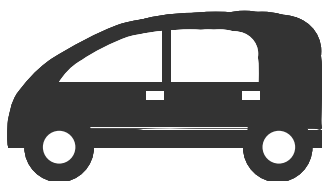
フォークリフト



ロボット

3rd ステージ：大容量キャパシタ

自動車
ハイブリッド自動車、電気自動車、燃料電池自動車



燃料電池自動車



ハイブリッドトラック

図 2.3.2.1-4

2. 3. 2. 2 成果、解決方法

2. 3. 2. 2-1 炭素超極細繊維の構造制御

炭素超極細繊維を電極材料として使用する場合、その構造を制御する技術の確立は極めて重要である。そこで、高圧噴射流を用いた炭素超極細繊維の粉碎を検討した。粉碎に用いた装置と粉碎機構を図 2.3.2.2-1 に示す。



図 2. 3. 2. 2-1 高圧噴射流式湿式微粒化装置

高圧噴射流によって炭素超極細繊維をセラミックボールに衝突させることで、炭素超極細繊維の繊維長を短く出来ることが分かった。炭素超極細繊維の SEM 写真を図 2.3.2.2-2 に示す。

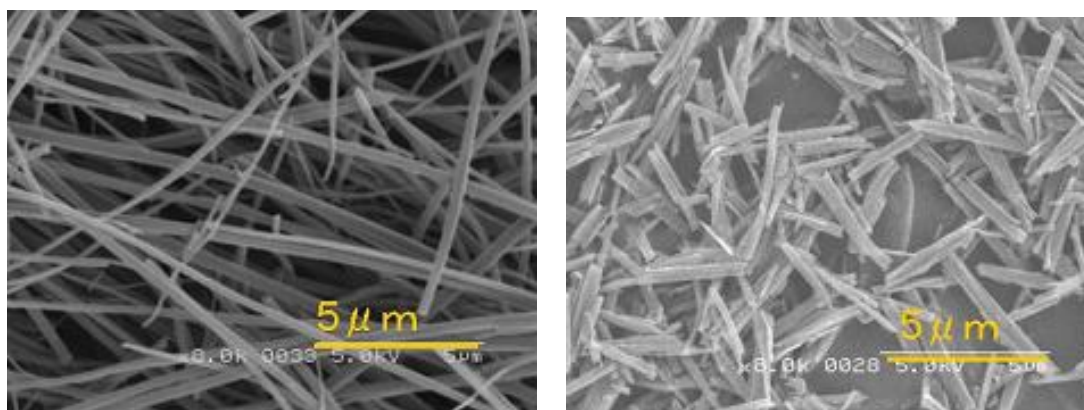


図 2. 3. 2. 2-2 炭素超極細繊維の SEM 写真（左：処理前、右：処理後）

2. 3. 2. 2-2 炭素超極細繊維の電気二重層特性評価

炭素超極細繊維を用いた小型蓄電池の模式図を図 2.3.2.2-3 に示す。

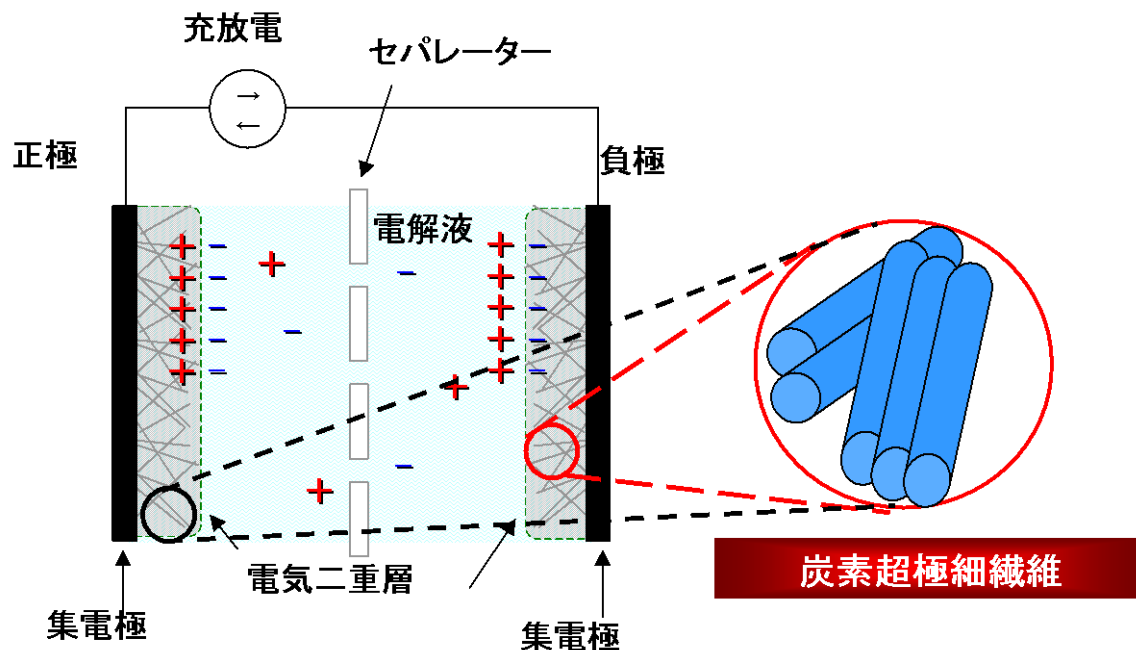


図 2. 3. 2. 2-3 小型蓄電池の模式図

始めに、800°Cで炭素化した炭素超極細繊維の窒素吸脱着曲線を図 2.3.2.2-4 に示す。

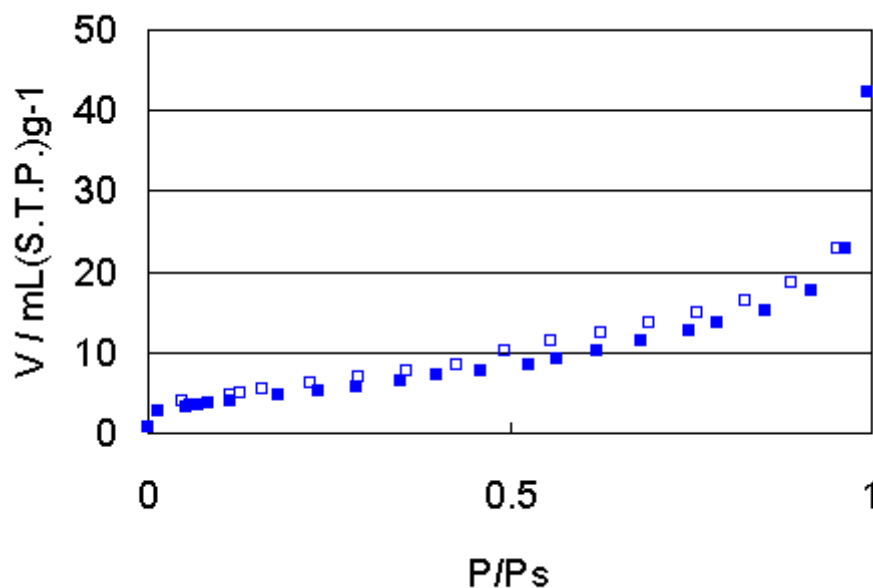


図 2. 3. 2. 2-4 炭素超極細繊維の窒素吸脱着曲線

■ : 吸着、□ : 脱着

本測定結果より、炭素超極細繊維の BET 比表面積は $19 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ であった。また、吸脱着曲線の形より、細孔を有していないことが分かった。

次に、炭素超極細繊維の電気二重層特性を評価した。3極式セルを用いて測定した電位-時間曲線を図 2.3.2.2-5 に示す。また、2極式セルを用い、電圧を変化させながら行ったサイクル試験結果を SWCNT の結果とともに図 2.3.2.2-6 に示す。

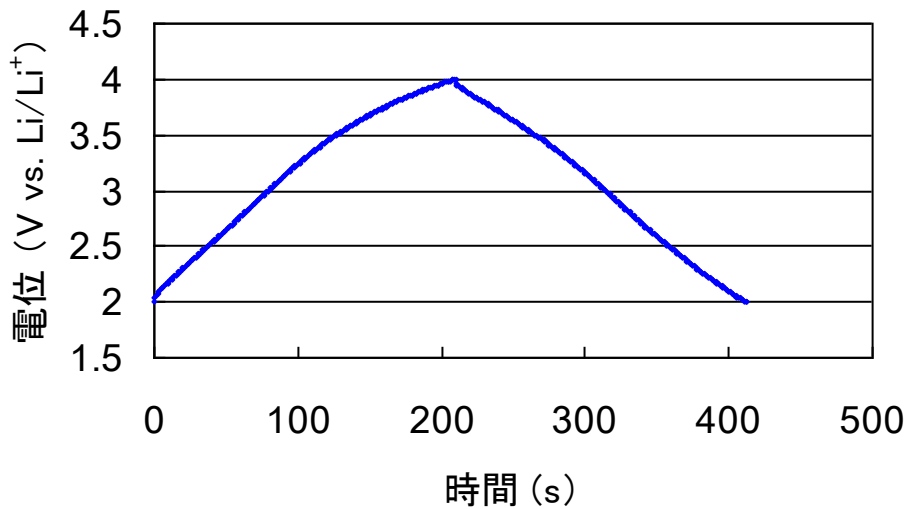


図 2.3.2.2-5 炭素超極細繊維の電位-時間曲線

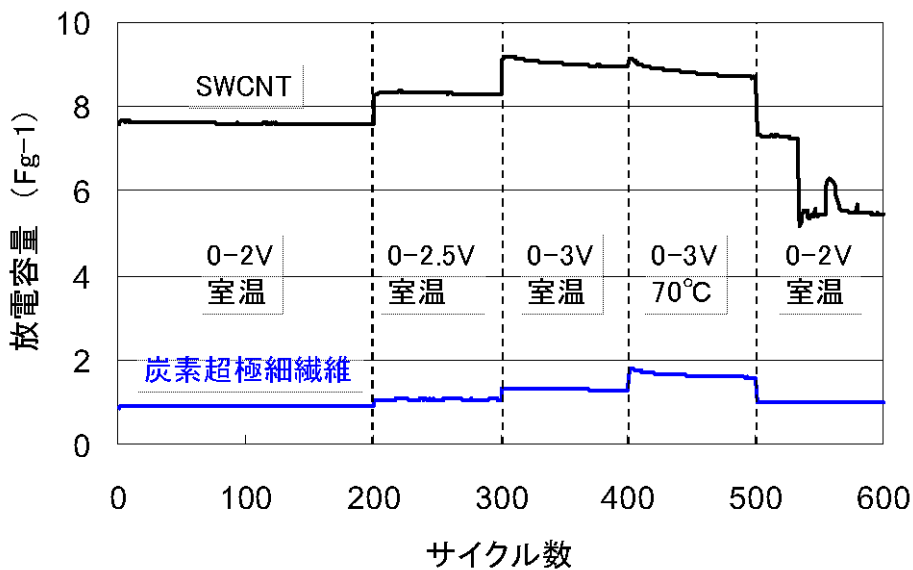


図 2.3.2.2-6 サイクル試験結果

時間-電位曲線より、炭素超極細繊維の電気二重層容量は、4 F/g であった。一方、サイクル試験の結果、放電容量の大きさは、SWCNT よりも小さかった。これは、SWCNT に比べて炭素超極細繊維の比表面積が小さいためである。一方サイクル試験において、70℃、0-3 V での試験の後再び室温、0-2 V の条件でテストしたとき、SWCNT は放電容量が低下し値も乱れたのに対し、炭素超極細繊維では最初の放電容量を維持した。この結果から、

SWCNT に比べ炭素超極細繊維はサイクル特性が優れていることが分かった。

2. 3. 2. 2-3 炭素超極細繊維高比表面積化の検討

次に、炭素超極細繊維比表面積の及ぼす影響について検討した。

始めに、CO₂ 賦活による、高比表面積化の条件検討を行った。800℃で炭素化した炭素超極細繊維について、CO₂ 中での熱重量分析結果を図 2.3.2.2-7 に示す。この結果より、800℃から 1000℃の間で重量減少が開始していることが分かる。

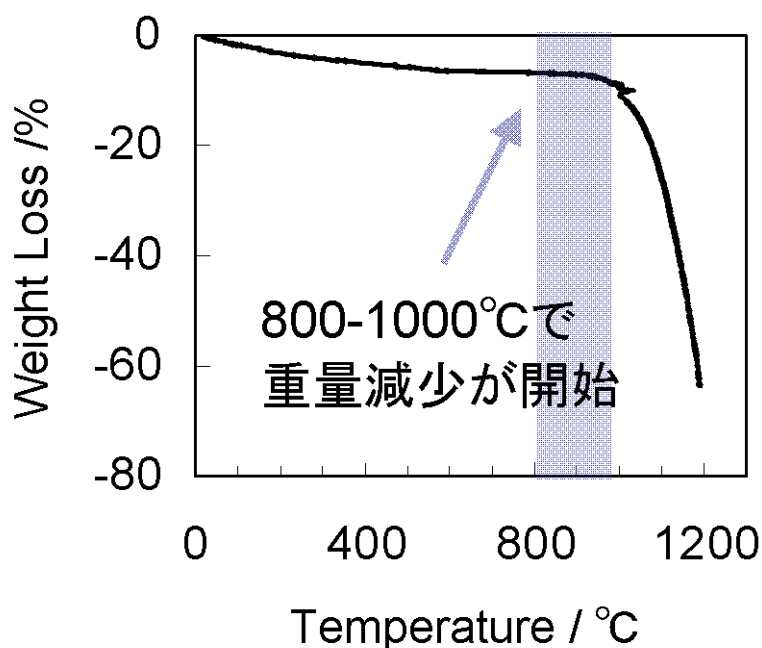


図 2. 3. 2. 2-7 CO₂ 雰囲気下での炭素超極細繊維熱重量分析結果

この結果を受けて、まずは 800℃、900℃、1000℃で CO₂ 賦活を行った。それぞれの賦活収率を表 2.3.2.2-1 に示す。800℃では収率が 50 % 弱であったのに対して、900℃になると急激に収率が低下していることが分かる。

表 2. 3. 2. 2-1 賦活条件検討

賦活温度 (°C)	収率 (%)
800	48.6
900	8.0
1000	5.7

そこで、800℃を中心に細かい温度条件の検討を行った。780℃から 840℃で 2 時間 CO₂ 賦活処理を行ったときの BET 比表面積を図 2.3.2.2-8 に、賦活収率を図 2.3.2.2-9 に示す。また、それぞれの窒素吸脱着曲線を図 2.3.2.2-10~13 に示す。

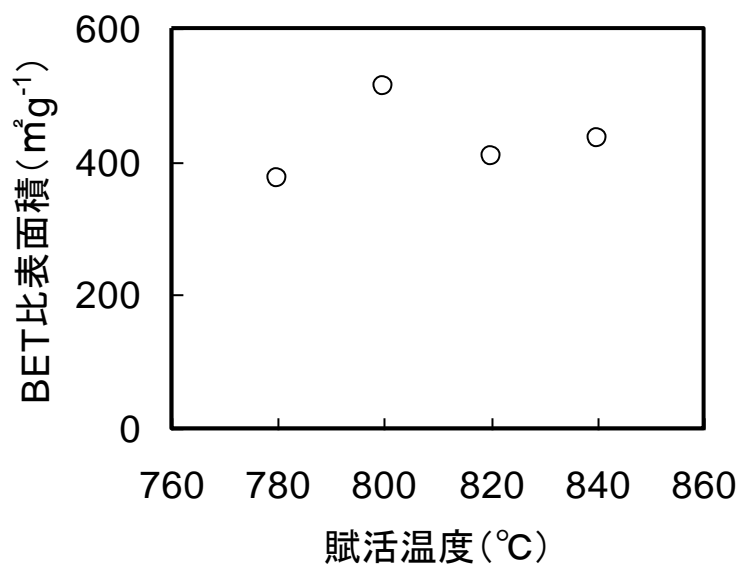


図 2.3.2.2-8 BET 比表面積に及ぼす賦活温度の影響

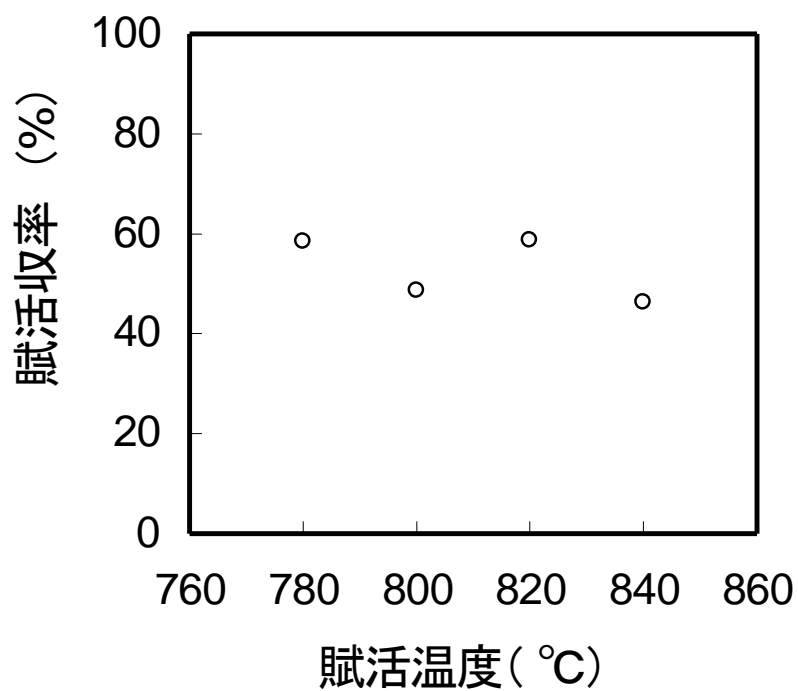


図 2.3.2.2-9 賦活収率に及ぼす賦活温度の影響

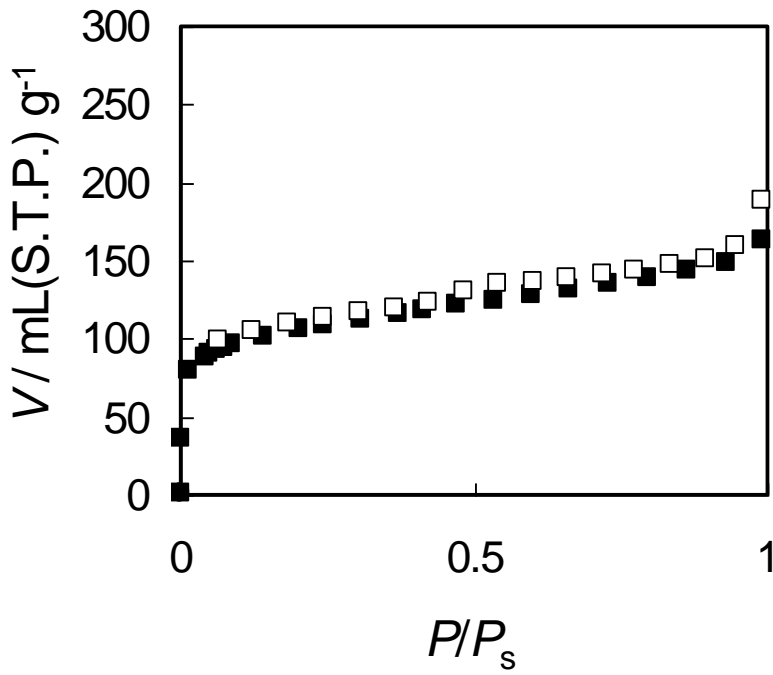


图 2.3.2.2-10 碘素吸脱着曲线 (780°C、2 时间保持)
 ■ : 吸着、□ : 脱着

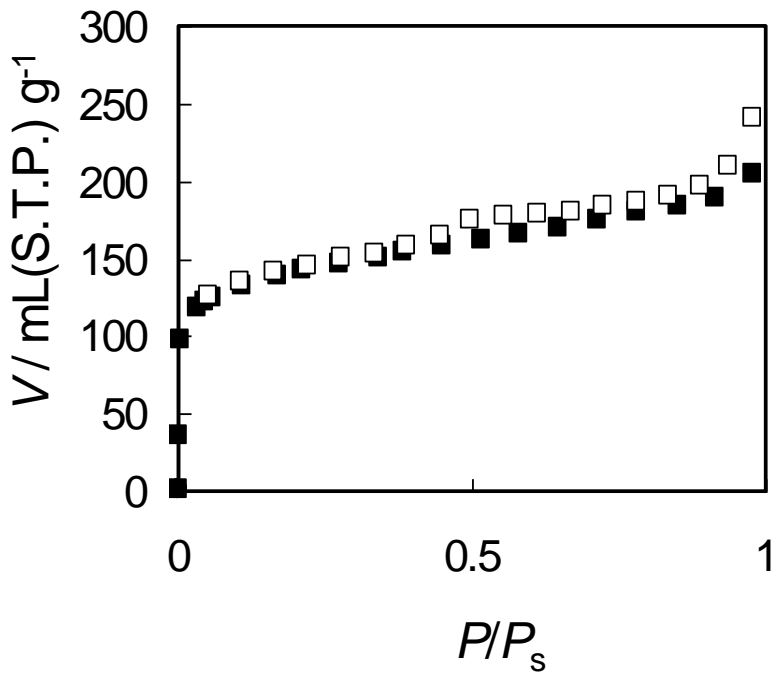


图 2.3.2.2-11 碘素吸脱着曲线 (800°C、2 时间保持)
 ■ : 吸着、□ : 脱着

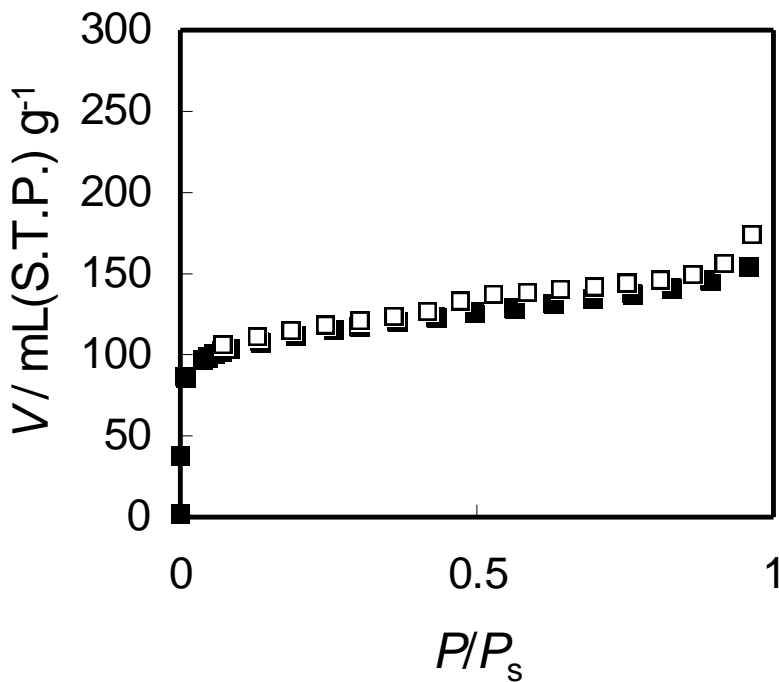


図 2.3.2.2-12 窒素吸脱着曲線 (820°C、2 時間保持)

■ : 吸着、□ : 脱着

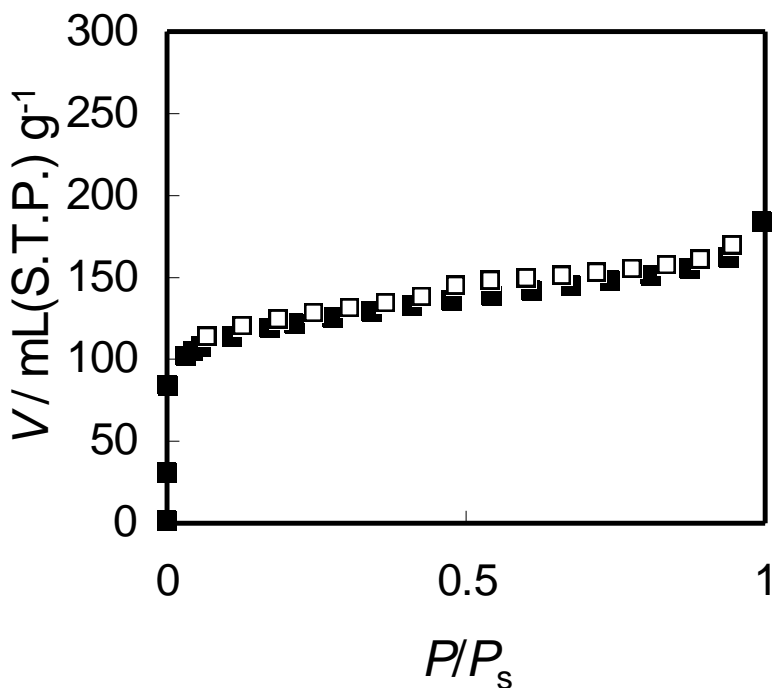


図 2.3.2.2-13 窒素吸脱着曲線 (840°C、2 時間保持)

■ : 吸着、□ : 脱着

800°Cで賦活処理を行ったとき、比表面積は最も大きな値となった。一方賦活収率は、各温度で大きな差は見られなかった。

800°Cで賦活処理を行ったときの結果を表 2.3.2.2-2 にまとめた。また、賦活前の試料と比

較した窒素吸脱着曲線を図 2.3.2.2-14 に示す。

表 2.3.2.2-2 炭素超極細繊維の CO₂ 賦活処理結果

サンプル	BET 比表面積 (m ² g ⁻¹)	平均マイクロ孔幅 (nm)	マイクロ孔容積 (mLg ⁻¹)	メソ孔容積 (mLg ⁻¹)
賦活処理前	20	—	—	—
賦活処理後	514	0.70	0.25	0.16

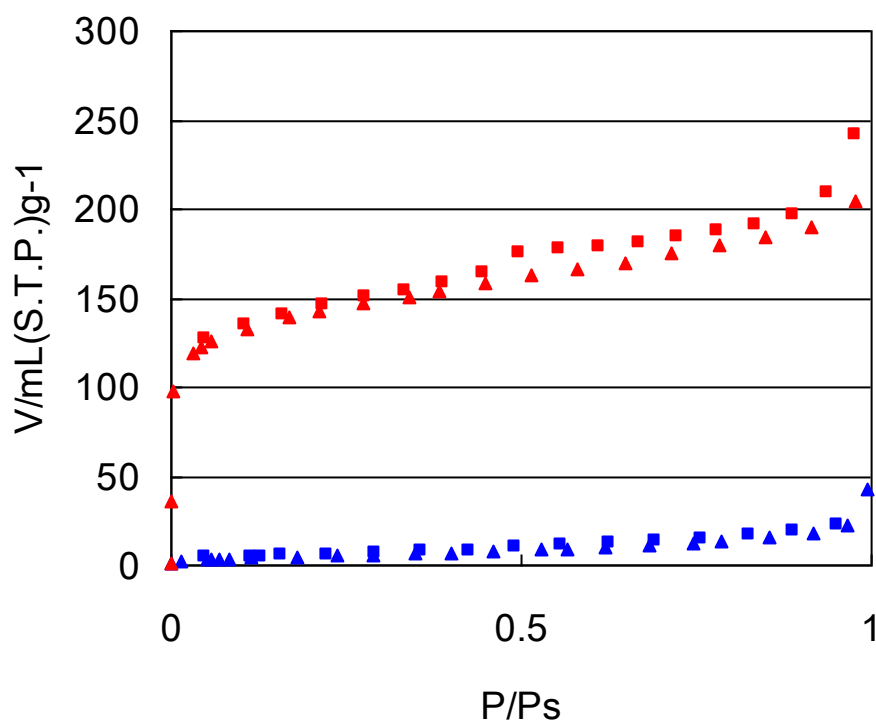


図 2.3.2.2-14 窒素吸脱着曲線 (77 K)

賦活処理前：吸着▲、脱着■、賦活処理後：吸着▲、脱着■

表 2.3.2.2-2 より分かるように、賦活処理によって比表面積が 25 倍大きくなっている。

次にこれら炭素超極細繊維を用いた小型蓄電池について、電気二重層容量を測定した。

表 2.3.2.2-3 に各温度で賦活した炭素超極細繊維の電気二重層容量を示す。

表 2.3.2.2-3 各温度で賦活した炭素超極細繊維の放電容量

賦活温度 (°C)	放電容量 (F/g)
780	39
800	46
820	43
840	38

また、800°Cで賦活した炭素超極細繊維の電位—時間曲線を賦活前の値とともに図 2.3.2.2-15 に示す。その結果、賦活処理前の容量が 4 F/g であったのに対して、賦活処理後は 46 F/g と 10 倍以上向上することが分かった。

また、BET 比表面積あたりの容量を高容量として知られているフェノール樹脂由来活性炭素繊維と比較したグラフを図 2.3.2.2-16 に示す。これより明らかなように、賦活した炭素超極細繊維は活性炭素繊維と比較して単位面積当たりの容量が大きいことが分かった。

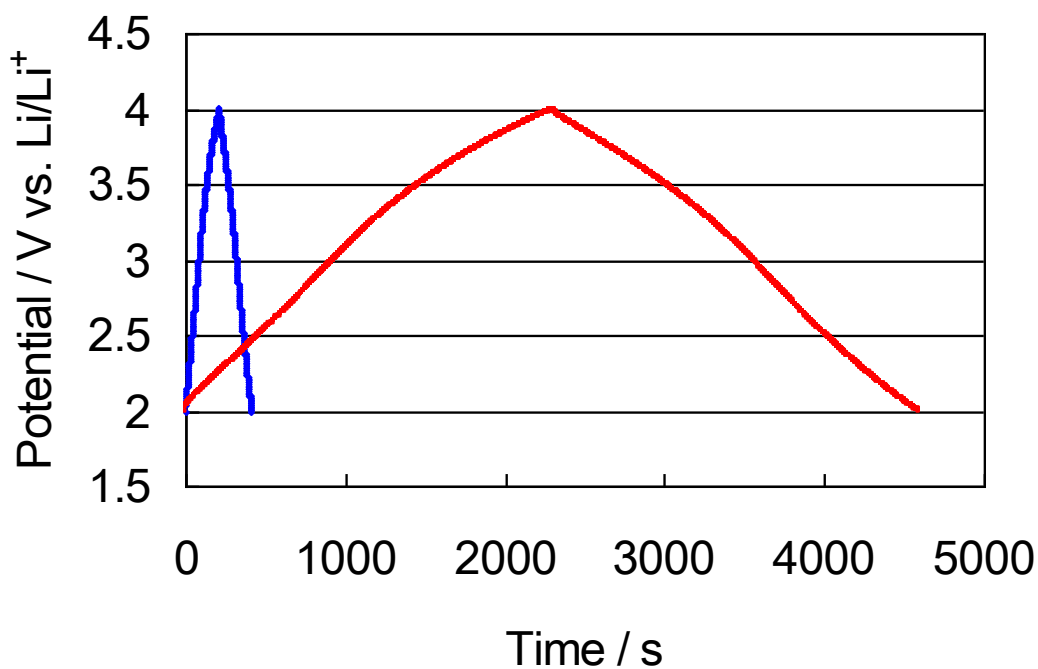


図 2.3.2.2-15 電位—時間曲線（青：賦活処理前、赤：賦活処理後）

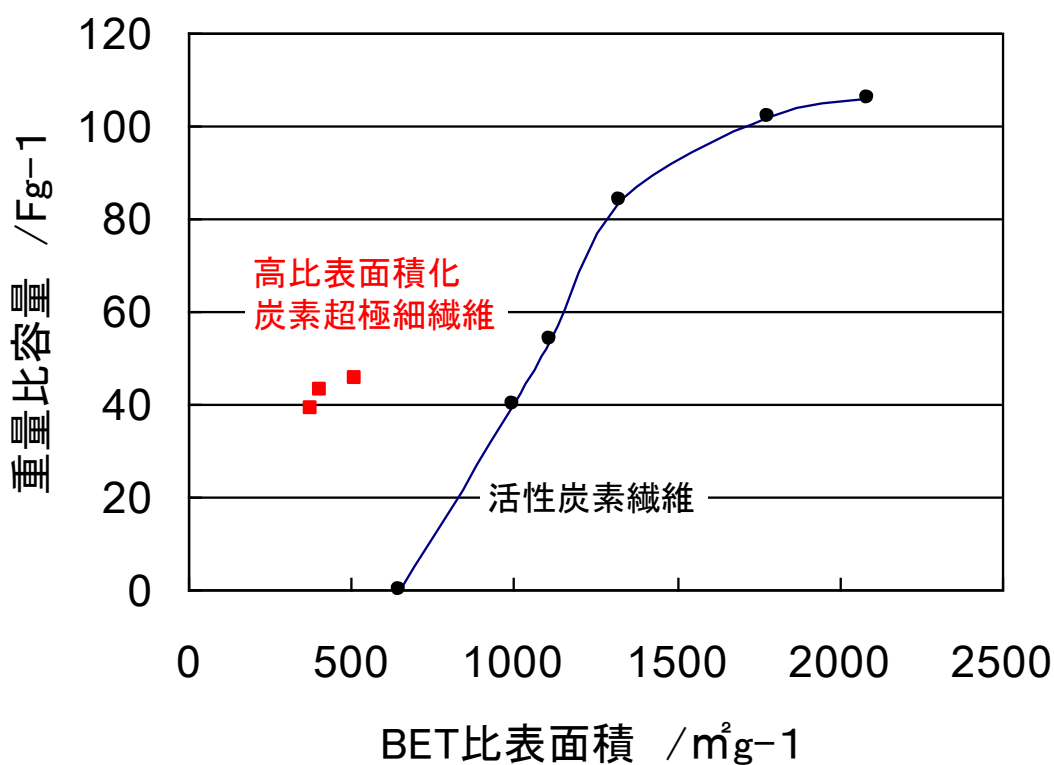


図 2.3.2.2-16 BET 比表面積と容量との関係

2. 3. 2. 2-4 炭素超極細繊維のハイブリッドキャパシタ負極への適用検討

黒鉛化炭素超極細繊維は、グラファイト構造を有しているため、Li イオンをグラファイト層間に取り込むことが可能である。そこで、負極材として Li イオンをグラファイト層間に挿入したハイブリッド型のキャパシタについて検討を行った。ハイブリッドキャパシタの模式図を図 2.3.2.2-17 に示す。

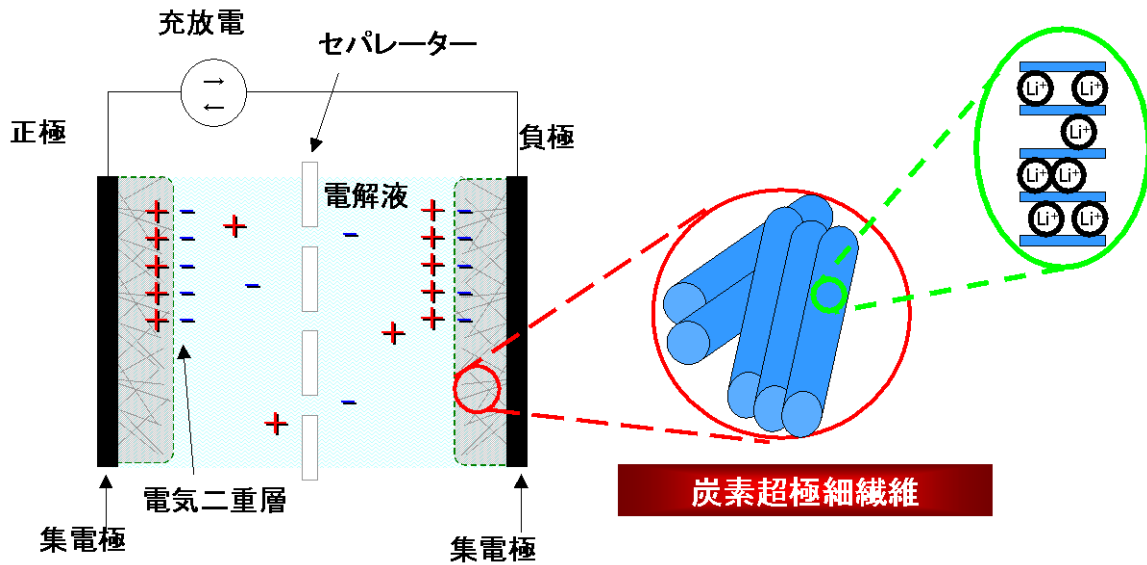


図 2.3.2.2-17 ハイブリッドキャパシタの模式図

ハイブリッドキャパシタについて、充電電圧 4.5 V でのラゴンプロットを図 2.3.2.2-18、19 に示す。また、比較のため従来の活性炭を用いた電気二重層キャパシタの値も合わせて示す。

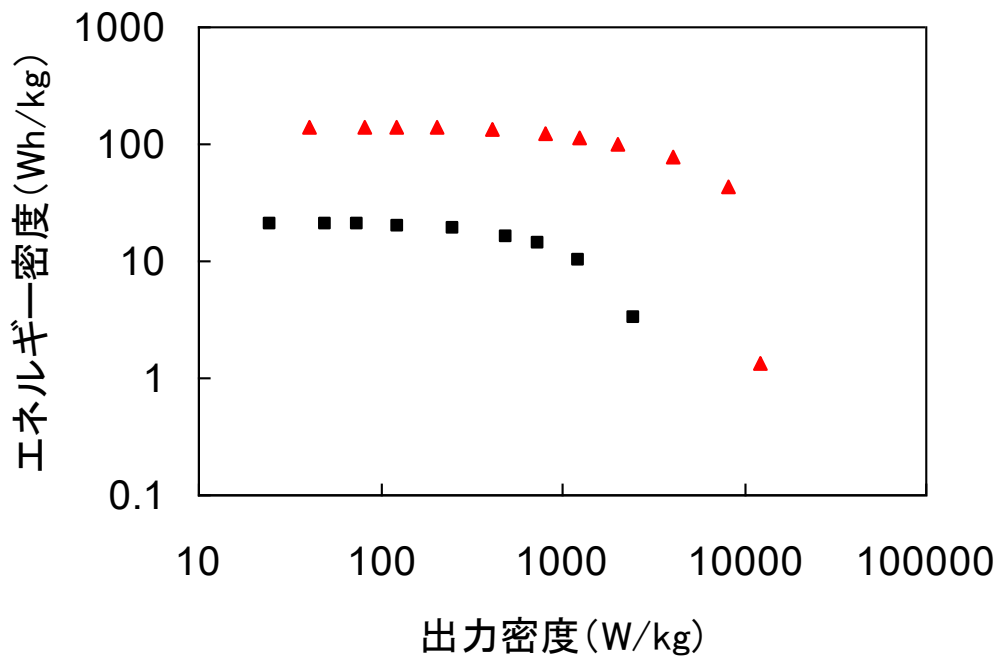


図 2.3.2.2-18 ラゴンプロット (重量当たり)

▲ : ハイブリッドキャパシタ、■ : 従来電気二重層キャパシタ

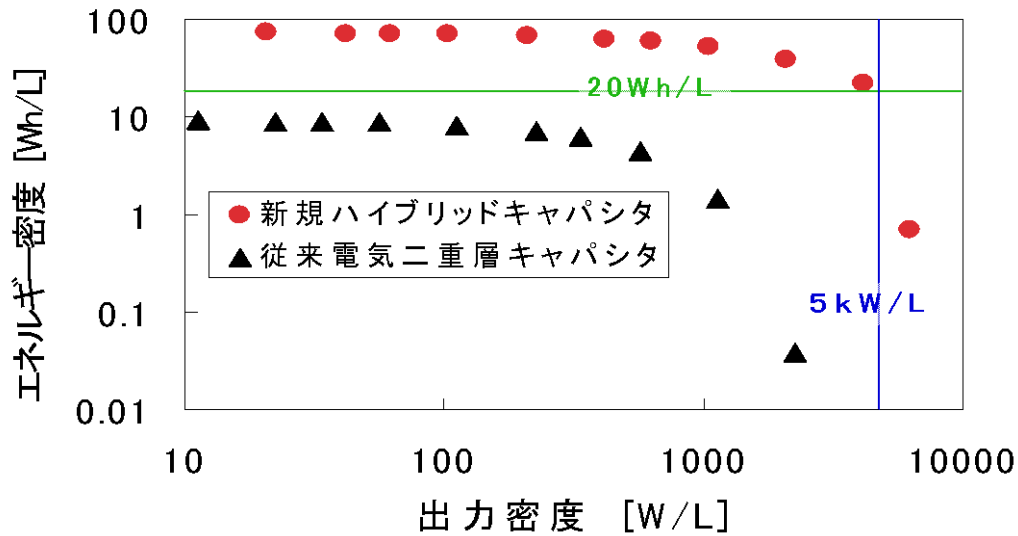


図 2.3.2.2-19 ラゴンプロット (容量当たり)

図 2.3.2.2-19 から、今回開発したハイブリッドキャパシタは容量当たりのエネルギー密度、出力密度ともに平成 20 年度の中間目標値を達成していることが分かる。

次に、ハイブリッドキャパシタのエネルギー密度、出力密度に及ぼす電圧の影響を検討した。電圧を変えたときのラゴンプロットを図 2.3.2.2-20、21 に示す。

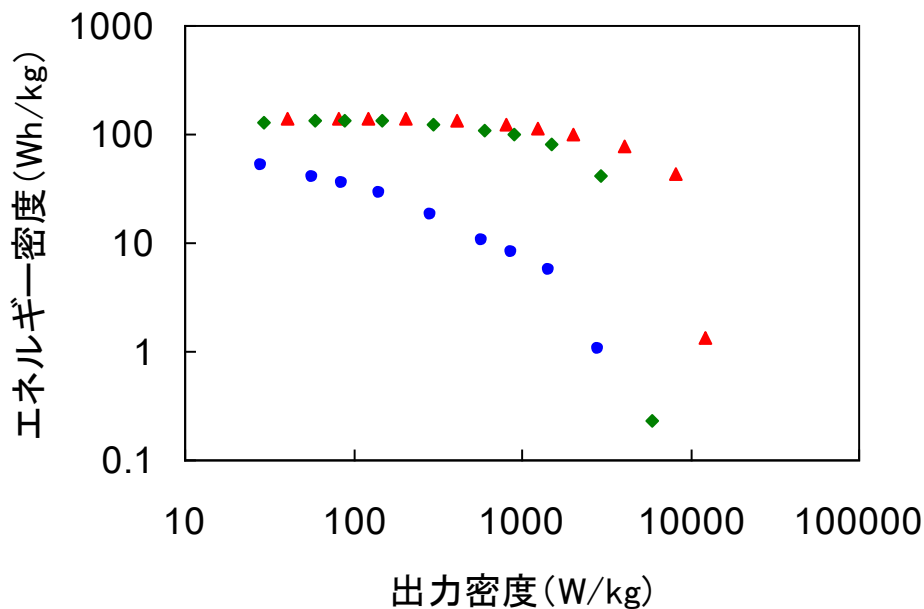


図 2.3.2.2-20 ラゴンプロット (重量当たり)

● : 4-3 V、▲ : 4.5-3 V、◆ : 5-3 V

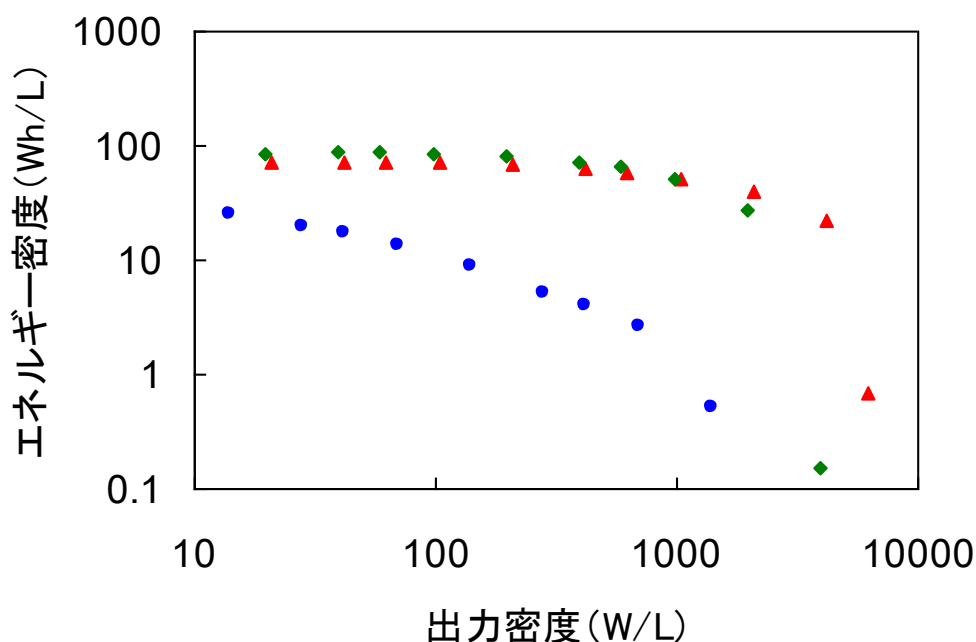


図 2.3.2.2-21 ラゴンプロット (容量当たり)

● : 4-3 V、▲ : 4.5-3 V、◆ : 5-3 V

図 2.3.2.2-20、21 から分かるように、4.5-3 V で評価したとき最も高い体積エネルギー密度を示した。本来であれば、電圧を上げるに従ってエネルギー密度は大きくなるはずであるが、5-3 V では 4.5-3 V より小さくなっている。これは、5 V まで電圧を上げると電解質などの分解が起こっているためだと思われる。

負極として Li イオンをグラファイト層間に挿入した黒鉛化炭素超極細繊維を用いたハイブリッドキャパシタを開発し、平成 20 年度の間目標を達成することが出来た。

2. 3. 2. 2-5 炭素超極細繊維のハイブリッドキャパシタ正極への適用検討

次に、更なる高性能化を目指して、炭素超極細繊維の正極への適用を検討した。ハイブリッドキャパシタの正極には、活性炭が使用され、活性炭の表面へのアニオン吸着により充電される。一方、開発を行なっている炭素超極細繊維を構成する炭素は、易黒鉛化性炭素（ソフトカーボン）であり、アルカリ賦活により比表面積から算出される容量よりも大きな電気容量を発現する電気化学賦活が期待される。電気化学賦活では、炭素材料表面へのアニオン吸着以外に、炭素材料のグラファイト層間へのアニオン挿入により電気容量が上昇する。そのため、炭素超極細繊維の正極への適用によって、エネルギー密度が向上することが期待される。また、炭素超極細繊維の繊維構造によって、電極内部の電気抵抗を下がることで、出力密度の向上も期待される。

ハイブリッドキャパシタの正極に使用する炭素超極細繊維は、賦活処理を実施するため、グラファイトの結晶成長が進行していない炭素化サンプルを使用した。炭素超極細繊維の炭素化処理温度、アルカリ種、炭素アルカリ比率、賦活化温度などを検討し、賦活化炭素超極細繊維を調製した。炭素化温度を 800℃、アルカリ種に水酸化カリウム、賦活化処理

を 800°C で行なったサンプルの性状を表 2.3.2.2-4 に示す。また、この賦活サンプルを正極活物質として用いて、バインダーとして PVdF (ポリフッ化ビニリデン) を用い、負極に市販黒鉛電極を用いたラゴンプロットを図 2.3.2.2-22 に示す。

表 2.3.2.2-4 炭素超極細繊維の賦活化後の性状

試料	S_{BET} [m^2g^{-1}]	V_{meso} [mlg^{-1}]	V_{micro} [mlg^{-1}]	W_{micro} [nm]	d_{002} [Å]
炭素超極細繊維 800°C 焼成品	—	—	—	—	3.49
炭素超極細繊維 800°C 焼成 アルカリ賦活化品	730	0.16	0.3	0.88	3.69

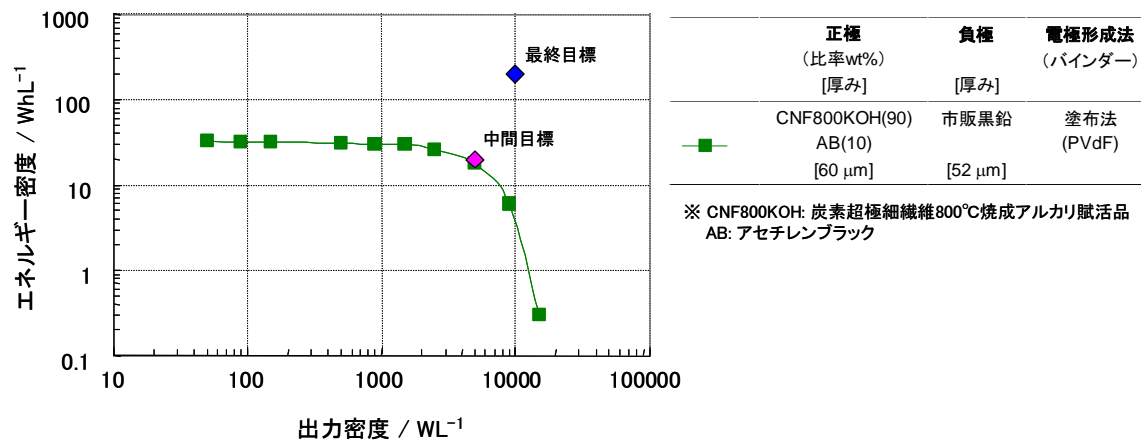


図 2.3.2.2-22 ラゴンプロット

これらの結果より、賦活化炭素超極細繊維は、BET 比表面積が一般的な活性炭と比較して $730 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ と小さいものの、電池評価結果からは、比表面積に対して、大きなエネルギー密度を発現することが確認され、炭素超極細繊維においても、電気化学賦活が発現することが確認された。

しかし、作製した電極は、出力密度は大きいもののエネルギー密度は小さく、エネルギー密度を向上させる必要がある。このエネルギー密度が小さい理由としては、電極密度が小さいことが要因のひとつであると考えられる。炭素超極細繊維は、繊維状の構造であることから、粒子状炭素のように最密充填構造を取れず、パッキング性の点からは不利なのではないかと考えられる。そこで、炭素材料のパッキング性を向上させることを目的として、賦活化した易黒鉛化性炭素の粉碎品との混合検討を実施した。ラゴンプロットを図 2.3.2.2-23 に示す。

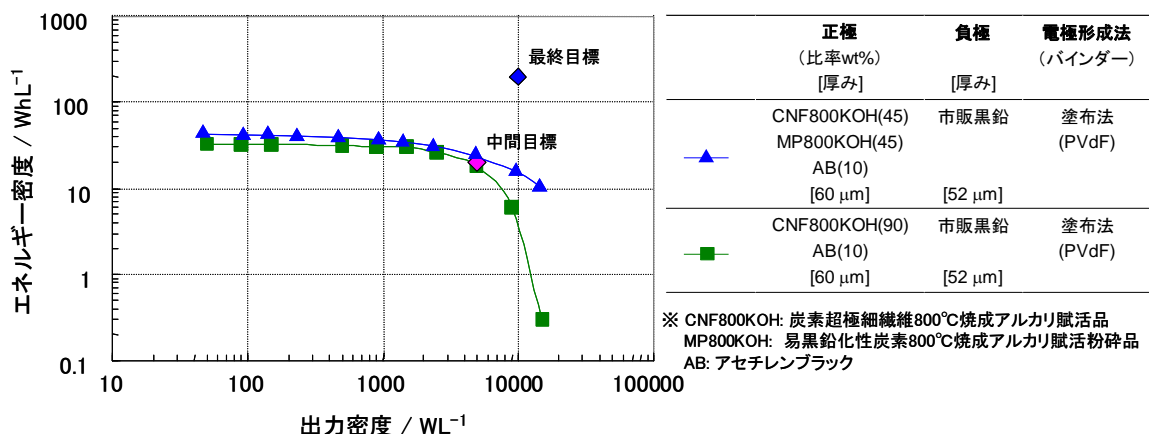


図 2.3.2.2-23 ラゴンプロット

賦活化した易黒鉛化性炭素の粉砕品との混合電極を用いることによって、エネルギー密度が上昇することが確認された。これは、炭素超極細繊維の繊維間の空隙を、粉砕品が埋めることによって、電極密度が上昇したためと考えられる。この結果より、正極の炭素材料の充填密度を如何に高めることが、エネルギー密度の観点からは重要であることが確認された。

2.3.2.2-6 電極形成方法の検討

これまでの検討では、電極バインダーとして PVdF (ポリフッ化ビニリデン) を使用する「塗布法」を採用してきた。「塗布法」では、PVdF を溶剤に溶解させて、電極活物質を分散させた分散液を塗布することで電極形成を行なう。電極成形方法には、この「塗布法」以外にも、バインダーとして PTFE (ポリテトラフルオロエチレン) を用いる「成形法」がある。PTFE は溶剤に不溶であるが、電極活物質と混練することにより、PTFE がフィブリル化し、このフィブリルによって活物質を固定化した電極を形成することができる。

これまで、電極形成法として塗布法と共に成形法も検討して来たが、塗布法を採用してきた理由としては、薄い電極を容易に形成でき、出力密度の高い電極を得ることができるためであった。しかし、密度の高い電極を得ることができ、それによりエネルギー密度を高めることができる点で、「成形法」は優れる (表 2.3.2.2-5)。そこで、PTFE を用いる「成形法」による電極作製に重点を移し検討を行なった。

表 2.3.2.2-5 電極形成方法の異なる電極かさ密度比較

試料	電極かさ密度 [g/cc]	
	塗布法	成形法
CNF800KOH	0.36	0.66
CNF800KOH MP800KOH 混合	0.48	0.81

※ CNF800KOH: 炭素超極細繊維 800℃焼成アルカリ賦活品

MP800KOH: 易黒鉛化性炭素 800℃焼成アルカリ賦活粉砕品

PTFE を用いる「成形法」による電極を用いたラゴンプロットを図 2.3.2.2-24 に示す。低出力領域では高いエネルギー密度が得られているが、高出力領域では急激にエネルギー密度が低下しているのが確認された。これは、電極形成方法の変更により電極密度が上昇したことにより、低出力領域でのエネルギー密度は上昇したものの、電極が薄葉化できていないことから、高出力領域でのエネルギー密度の上昇に繋がっていないものと考えられる。

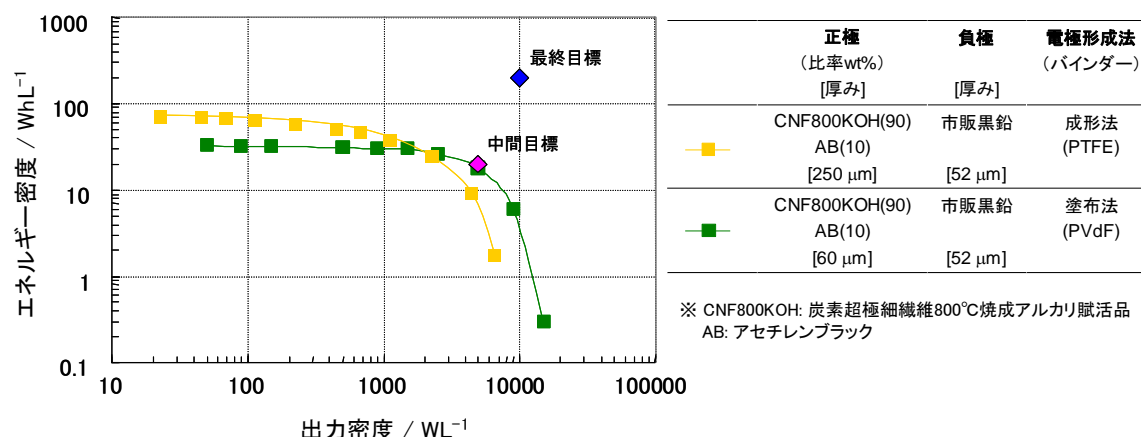


図 2.3.2.2-24 ラゴンプロット

そこで、電極のプレスによる薄葉化・高密度化を検討した。プレス方法としては、油圧プレス法とロールプレス法を検討した。油圧プレス法は、油圧により垂直方向の圧縮するプレス方式である。この方法では、電極の高密度化は達成できるが、薄葉化は困難であることが確認された。一方、ロールプレス法は、回転するローラーにサンプルを挟み込むことによって、プレスする方式である。この方法では、ローラーによる加圧によって電極密度を上昇させることができ、更に、ローラーのせん断によってサンプルを引き伸ばし、薄葉化も可能であることが確認された。このロールプレス法によって作製した電極のラゴンプロットを図 2.3.2.2-25 に示す。

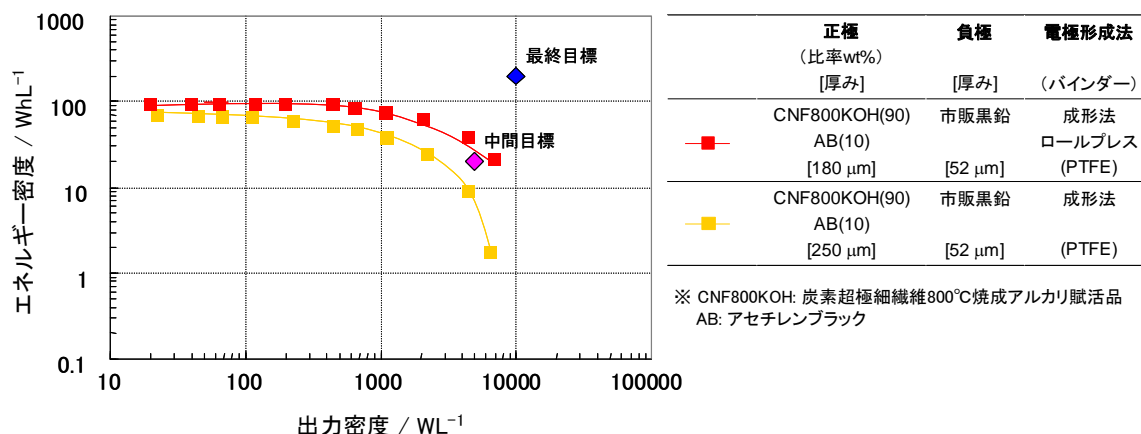


図 2.3.2.2-25 ラゴンプロット

電極密度の上昇によりエネルギー密度が上昇し、更に電極の薄葉化によって高出力領域でも高いエネルギー密度を保持することができることが確認され、ロールプレス法による電極高密度化が有効であることが確認された。

更に、この方法に加えて、賦活化炭素超極細繊維と賦活化した易黒鉛化性炭素の粉碎品との混合電極を用いる方法、および負極に黒鉛化炭素超極細繊維からなる電極を用いる方法を組み合わせることによって、より高性能な電池を作製できるか検討を行なったところ、図 2.3.2.2-26 に示すような、より高エネルギー密度で高出力な電池を作製できることが確認された。

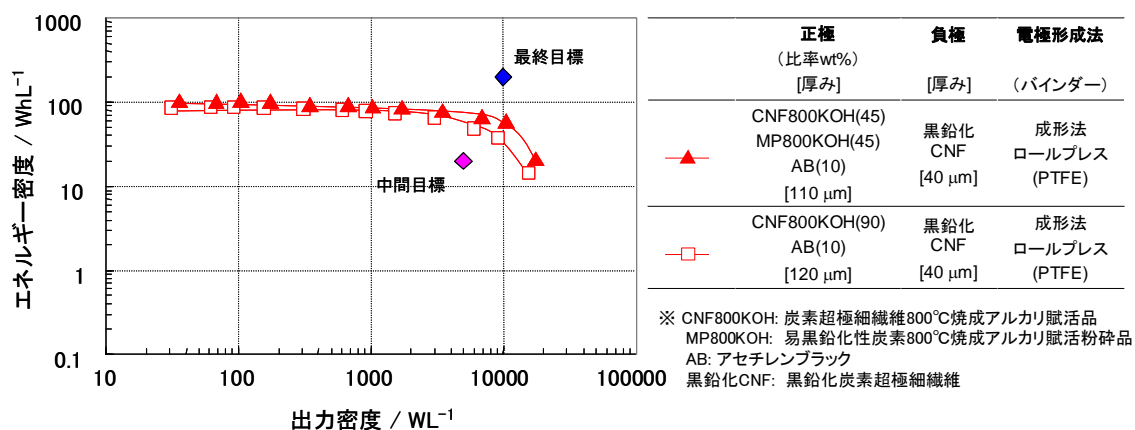


図 2.3.2.2-26 ラゴンプロット

[成果の意義]

- ・ 市場創出効果 (市場拡大、創造)
低コスト化により、キャパシタ市場拡大
- ・ 技術の新規性
全く新しいコンセプトの超高性能ハイブリッドキャパシタ
- ・ 技術領域開拓への期待

各種応用が期待される、新規炭素材料の開発

・ 技術の汎用性

回生エネルギーデバイス、自然エネルギー発電貯蔵用、
バックアップ電源など様々な応用が可能

・ 競合技術と比較しての優位性

従来電気二重層キャパシタ対比：高エネルギー密度

Li イオン電池対比： 高出力密度

[成果の発表]

特許出願 (3 件)

- ・ 超微細炭素繊維の製造方法 (特願 2008-172170)
- ・ 電気二重層キャパシタ用導電助剤及び電気二重層キャパシタ (特願 2009-094735)
- ・ 電極材料、その製造方法、およびその電極材料を用いた電気化学キャパシタ
(特願 2009-268834)

学会発表 (3 件)

- ・ 第 36 回炭素材料学会年会 2009/12/1～3
- ・ 第 37 回炭素材料学会年会 2010/12/1～3
- ・ 電気化学会第 78 回大会 2011/3/29～31

2. 3. 3 薄型電池の開発

2. 3. 3. 1 目標の達成度

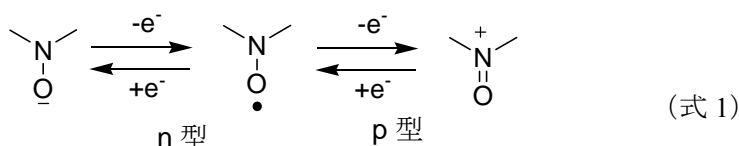
本研究開発では、有機ラジカル電池をコア技術とし、共通基盤技術「ナノ溶融分散紡糸法による炭素超極細繊維製造技術の開発」にて開発される炭素超極細繊維を電極材料（導電付与剤）に応用することにより、高いパワー密度とエネルギー密度を兼ね備えた薄型電池の開発を目指した。IC カードなどの小型/薄型ユビキタスデバイスへの応用を想定しており、これらアプリケーションに内蔵可能な薄さで、かつ短時間で充電が可能である薄型電池を開発ターゲットとした。目標値は開発する薄型電池の特性として厚さ 0.2 mm、パワー密度 10 kW/L、エネルギー密度 100 Wh/L である。本研究開発では、期間中に厚さ 0.15 mm、パワー密度 12.3 kW/L、エネルギー密度 116 Wh/L の薄型電池を開発し、最終目標を達成した。

検討項目	成果	最終目標に対する達成度	最終目標	解決技術
厚さ	0.15 mm		0.2 mm	電極の圧縮による薄型化
パワー密度	12.3 kW/L		10 kW/L	炭素超極細繊維の細繊維化および新構造（綿花構造）により、パワー密度向上
エネルギー密度	116 Wh/L		100 Wh/L	炭素超極細繊維の細繊維化および新構造によりラジカル使用効率の向上、および電極圧縮によりエネルギー密度向上

2. 3. 3. 2 研究開発実績

[研究開発の背景]

有機ラジカル電池は、2001 年に日本電気から提案された新しい二次電池であり、有機ラジカル化合物の酸化還元を充放電反応に応用している。日本電気では、主にニトロキシドラジカルを有するラジカル材料を正極活物質に適用し、有機ラジカル電池の開発を進めてきた。式 1 にニトロキシドラジカルの p 型および n 型の酸化還元反応を示す。現在、有機ラジカル電池では安定に繰り返すことができる p 型の酸化還元反応を充放電に用いている。電極活物質に重金属を用いないために従来の二次電池に比べて環境にやさしい電池である。



式 1 ニトロキシドラジカルの酸化還元

ラジカルポリマーは電子伝導性に乏しいため、二次電池の電極活物質として用いるには導電付与剤を添加し、ラジカルポリマーと複合化する必要がある。ここで、導電性が高く、かつ表面積の大きな炭素超極細繊維を導電付与剤に利用することにより、電極内の電荷移動抵抗が小さくなる。この結果、充放電に関与できるラジカルサイトの割合がより大きくなるため電池のエネルギー密度が高くなる。また、大きな電流での放電が可能になること

も期待できる。

これまでに開発した薄型有機ラジカル電池は、パワー密度約 2 kW/L、エネルギー密度約 25 Wh/L を持つ。炭素超極細繊維の使用は、目標とする薄型電池を得るために有効な手段である。

[検討項目とその説明]

炭素超極細繊維は、繊維径が小さいため大きな比表面積をもち、繊維長のコントロールも可能である。比表面積の大きな炭素超極細繊維の電極への適用により、電極抵抗の低減、ラジカル利用率の向上が期待できる。また、結晶化度などのコントロールにより高い電子伝導性の発現も期待できる。これらは薄型電池のパワー密度およびエネルギー密度の向上に効果がある。そのほかにも、適度の長さの炭素繊維を電極中に張り巡らしネットワークを形成することや、ラジカル材料とのぬれ性が高くなるように炭素繊維の表面状態を改良することで、電極自体の強度や長期の安定性が高くなることも期待している。炭素超極細繊維の最適化項目を図 2.3.3-1 に図示する。

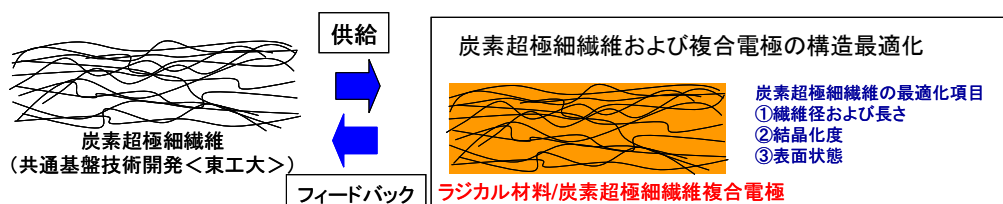


図2.3.3-1 炭素超極細繊維の最適化

本研究では、課題解決のために研究項目を下記の3つに分け、それぞれの項目を日本電気、DIC、住友精化で分担した(図2.3.3-2)。また、各研究項目の一部は各社より早稲田大学へ研究委託した。

- [1] 複合電極の開発および薄型電池作製技術 (主担当: 日本電気)
- [2] 複合電極作製プロセスの開発 (主担当: DIC)
- [3] 新有機ラジカル材料の開発/複合化 (主担当: 住友精化)

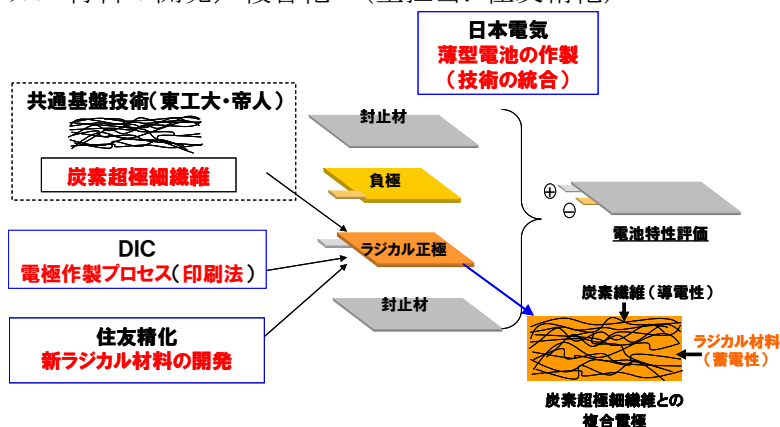


図2.3.3-2 本研究開発における各社の研究分担

[研究成果]

本研究により、厚さ 0.15 mm、パワー密度 12.3 kW/L、エネルギー密度 116 Wh/L の薄型電池を開発した。

[1] 複合電極の開発および薄型電池作製技術（主担当：日本電気）

[1-1] 炭素超極細繊維複合電極の開発

炭素超極細繊維は、導電性が高く、かつ大きな表面積を持つ。炭素超極細繊維を導電付与剤として利用することにより、ポリマー中において充放電に関与するラジカルサイトの割合が高くなり、さらに放電できる電流が大きくなることが期待できる。本研究項目では、高いパワー密度とエネルギー密度を持つ有機ラジカル電池を得るために、これに適した炭素超極細繊維、およびこれを用いたラジカル材料との複合電極を開発した。

(1) 炭素超極細繊維と複合電極の特性

従来、導電付与剤として用いていた市販炭素繊維は、気相成長炭素繊維（VGCF）と呼ばれるもので平均繊維径 150 nm、平均繊維長 10 m であり、 $0.016 \Omega \cdot \text{cm}$ の体積抵抗を持つ。SEM 写真を図 2.3.3-3 に示す。直線状の繊維であるが分岐構造を多くもっている。

研究開発初年度（H18 年度）に開発された炭素超極細繊維の平均繊維径は 300 nm であり、市販炭素繊維の約 2 倍の太さであった。また、炭素繊維どうしが凝集した構造（バンドル構造）をもっていた（図 2.3.3-4（左））。H19 年度以降は、共通基盤技術 Gr の炭素繊維の作製法改良により、バンドル構造の解消された炭素超極細繊維が提供された（図 2.3.3-4（右））。平成 19 年度に開発された炭素超極細繊維の繊維径は 280 nm であり、市販炭素繊維の 2 倍程度であった。平成 20 年度以降は細繊維化が進み、最も細い径のもので平均繊維径 107 nm の炭素超極細繊維が開発された。また、平成 21 年度には従来の直線状の炭素繊維に加え、豊翳状、綿花状の新規構造の炭素超極細繊維が開発された。豊翳状、綿花状の炭素超極細繊維は、炭素繊維間で接点を有しており（図 2.3.3-5：概念図）、電極の低抵抗化が期待でき、また開織処理のプロセスが省けるために低コスト化に繋がる、という利点を持つ。

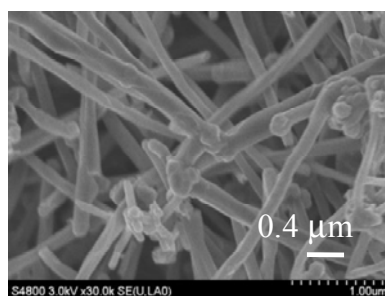


図 2.3.3-3 VGCF の SEM 写真

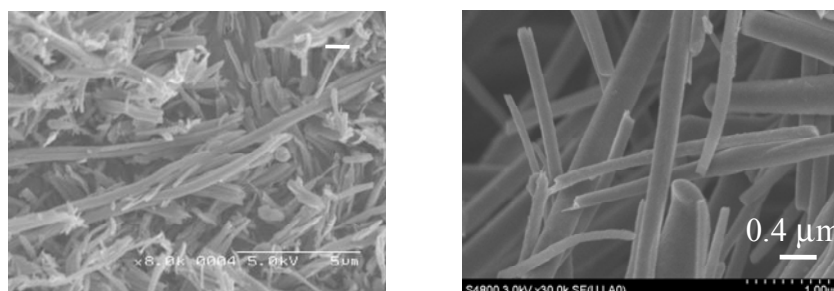


図 2.3.3-4 炭素超極細繊維の SEM 写真（左）H18 年度開発品、（右）H19 年度開発品

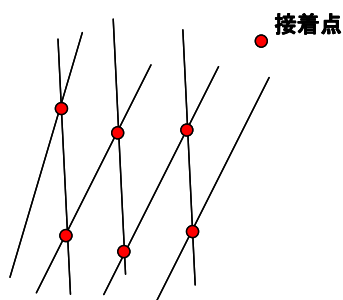


図 2.3.3-5 畳罫状、綿花状の炭素超極細繊維のミクロ構造概念図

H18 年度、H19 年度に開発された炭素超極細繊維は繊維径が大きく、また炭素材料としても抵抗が大きいため、本来の目的である導電付与剤としてはほぼ機能しなかった。しかしながら、気相成長炭素繊維を用いた場合に比べ、得られる電極におけるそりやひび割れが少なくなり、また平坦性が高い電極が得られることが見出された (図 2.3.3-6)。



図 2.3.3-6 ラジカルポリマー/炭素繊維複合電極
(左) VGCF 使用電極、(右) H19 年度開発炭素超極細繊維使用電極

H22 年度は綿花構造を持ち、かつ繊維径 130 nm 以下に細繊維が進んだ CNF#14、CNF#15、CNF#16、CNF#18 を評価した。評価に用いた薄型有機ラジカル電池は、電極面積 10.56 cm^2 の 2 層積層アルミラミネート電池であり、負極活物質にはリチウムイオンをプレドーブした人造黒鉛を用いた。成形したラジカル正極と負極とをポリオレフィンセパレータを介して対峙させ、電解液を含浸させた後に真空封止して薄型電池を完成させた。実験に用いた電解液は、支持塩として 1M の LiPF_6 を含むエチレンカーボネート (EC) とジエチルカーボネート (DEC) の混合溶媒 [EC/DEC=3/7] である。満充電状態からパルス放電 (1 秒) にて出力特性 (20°C) を評価した。電流を 50 mA 刻みで 500 mA まで向上させながら放電 1 秒後の電圧をモニターしたところ、電流と電圧値は直線関係となった (図 2.3.3-7)。直流抵抗と最大出力を求めたところ、CNF#14 が 1.39Ω (2.44 W)、CNF#15 が 1.39Ω (2.45 W)、CNF#16 が 1.26Ω (2.71 W)、CNF#18 が 1.65Ω (2.06 W) となった。電極積層体 (正極、負極、セパレータ) あたりのパワー密度は、それぞれ 9.7、9.8、10.3、8.2 kW/L となった。CNF#16 が最も良好な出力特性を示し、従来用いていた VGCF に比べて 1.6 倍の出力が得られた。

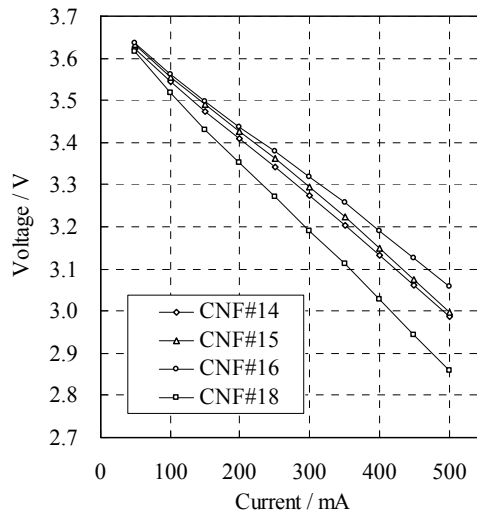


図 2.3.3-7 H22 年度開発炭素超極細繊維(綿花状)を用いた評価セルの電流-電圧特性

[1-2] 薄型電池の作製技術開発

この項目で開発した薄型電池は、研究開発最終目標であるエネルギー密度 100 Wh/L、出力密度 10 kW/L を上回る特性を示した。

表 2.3.3-1 薄型電池の特性

	成果	最終目標
厚さ (mm)	0.15	0.2
パワー密度 (kW/L)	12.3	10
エネルギー密度 (Wh/L)	116	100

以下にその詳細を述べる。

研究項目[1-1]の検討結果から、開発された炭素超極細繊維のなかでCNF#16（綿花状超極細炭素繊維）が、最も高いパワー密度、エネルギー密度を得られる導電付与剤であると判断した。弱い架橋を有するpoly(4-methacryloyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-*N*-oxyl)（架橋PTMA）を用いた。電極の作製は、メタルマスクを用いた孔版印刷法による電極作製プロセスを用いて行った。電極面積は22 × 24 mm²の片面セルで、電解液としては1.0M-LiPF₆ EC/DEC=3/7を用いた。プレドープ黒鉛負極の厚みとして18、23 μmの2種類を用いた。各セルの20°C-1C(CC-CV [0.1 C], 3.0-3.9 V)における充放電特性を評価した。得られた放電容量、平均動作電圧、最大出力と正極、負極、セパレーターの厚みから、各セルのエネルギー密度、パワー密度を計算した。

その結果、厚み 0.15 mm の薄型電池が得られた。この薄型電池の充放電曲線および電流-電圧および出力曲線を図 2.3.3-8 に示す。得られた薄型電池は電圧平坦性の高い放電曲線を示し、平均電圧 3.53 V、放電容量は 2.6 mAh であった。また、1 秒パルス放電後の電圧を測定することにより得られた最大出力は 500 mA の放電時に 0.96 W であった。これらの値と電池の体積からこの薄型電池のエネルギー密度は 116 Wh/L、出力密度は 12.3 kW/L という値が得られた。この実験結果は、本プロジェクトの最終目標である①厚み 0.2 mm、②エネルギー密度 100 Wh/L 以上、③出力密度 10 kW/L 以上 を満たす値であった。

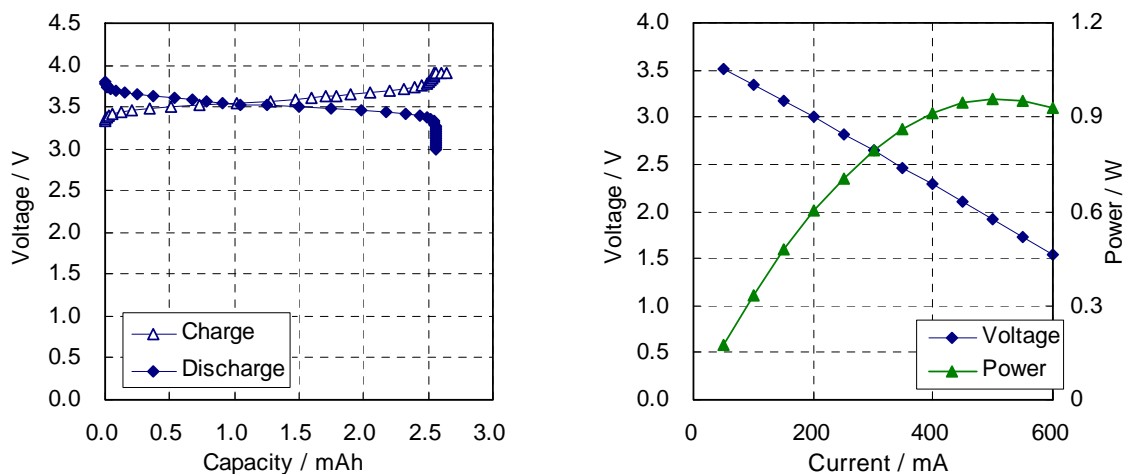


図 2.3.3-8 薄型セル（厚さ 0.15 mm）の充放電曲線(左)および電流－電圧、出力曲線（右）

・薄型電池の応用試作

カード型基板上に開発した薄型電池と LED フラッシュ（消費電力 2.5 W（消費電流 1 A）によりパルス発光（100 ms））を組み合わせることで小型高輝度光源を試作した（図 2.3.3-9）。薄型電池により、高輝度光源は連続でパルス発光をすることができた。薄型電池が高出デバイスの電源になり得ることを示した。

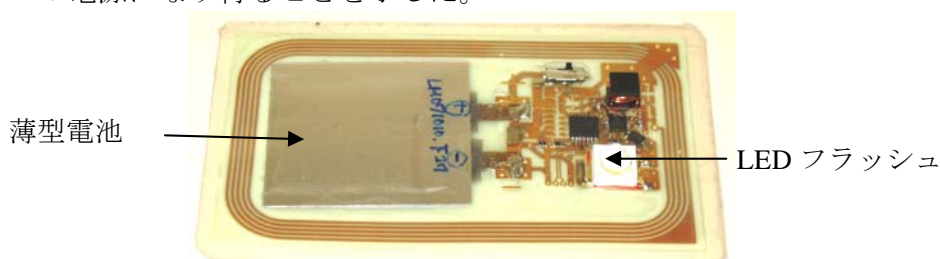


図 2.3.3-9 薄型電池と LED フラッシュを組み合わせたカード型高輝度光源

[1-3] 高容量ラジカルポリマーの合成と複合電極の電気化学解析（早稲田大学に再委託）

・ポリ（ガルビノキシルスチレン）の合成

これまで有機ラジカル電池のラジカル種としてはニトロキシドラジカル (NO \cdot) のみが検討されてきたが、新しいラジカル種としてガルビノキシル構造を持つラジカルポリマー **1**（図 2.3.3-10）を合成し、電極材料として評価した。ラジカルポリマー **1** は n 型の酸化還元（式 2）を行うことができる。n 型の酸化還元を行うラジカル種を電極活物質に用いた場合、充放電反応に伴うリチウムイオンの動きは正極と負極を往復する形態（いわゆるロッキングチェア型）となる。この場合、少量の電解液で電池が動作する可能性があり、電解液量が少ない分、エネルギー密度の向上が期待できる。

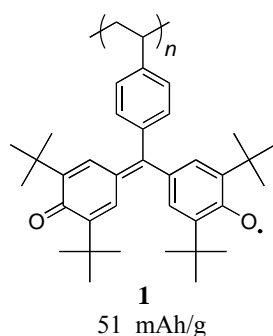


図 2.3.3-10
ラジカルポリマー1

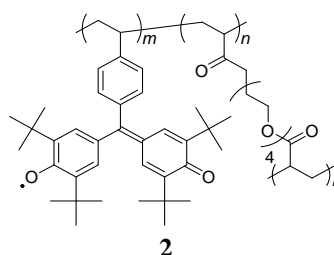
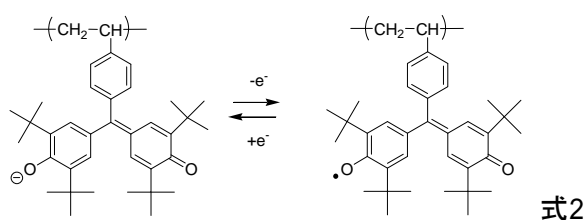


図 2.3.3-11
ラジカルポリマー



ラジカルポリマー1はカーボネート系電解液へ可溶性であった。電極活物質として用いるためには不溶性である必要がある。そこで、二官能性アクリレートモノマーとの共重合により架橋ラジカルポリマー2（図2.3.3-11）として評価した。ラジカルポリマー2を炭素繊維と混合（2/炭素繊維/バインダー=1/8/1）することにより複合電極を作製した。作製した複合電極を正極、リチウムを負極とし、塩基性電解液（0.01 M LiO*t*Bu含有1 M LiPF₆ DME/PC（2/1））を用いてピーカーセルおよびコインセル評価を行った。複合電極のサイクリックボルタモグラムでは3.15 V(Li/Li⁺)に安定な酸化還元を確認した（図2.3.3-12）。コインセル評価においても3.15 V(Li/Li⁺)にプラトー電位を示した。また、サイクル試験では初期に容量低下は見られるものの100サイクルの充放電が可能であることを確認した（図2.3.3-13）。

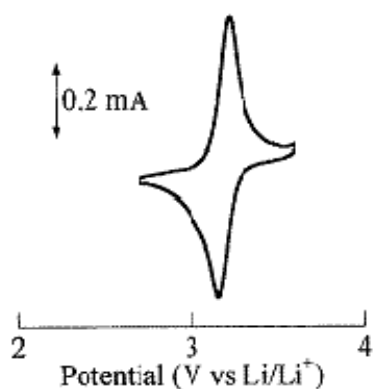


図 2.3.3-12 2/炭素複合電極の CV

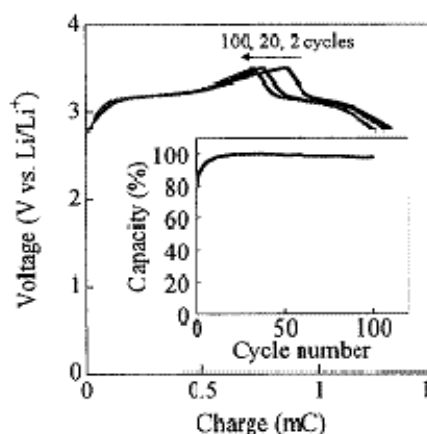


図 2.3.3-13 コインセル（正極；2/炭素複合電極、負極；Li）の充放電サイクル特性

1の速い充放電特性を調べるため、架橋・不溶化したポリ(ガルビノキシルスチレン)/炭

素複合電極を用いて充電、放電レート特性を明らかにするとともに、不溶膜を与える架橋条件について詳細に明らかにした。

作用極に n 型ラジカルポリマー 2 (架橋剤 10 % 添加) / 炭素複合電極、参照極に銀/塩化銀、対極に表面積が大きく低抵抗な白金メッシュ電極、1 M (C₄H₉)NClO₄/0.01 M Li⁺OBU/アセトニトリル塩基性電解液を用いた半電池セルにて負極抵抗を抑制し、ガルビノキシルラジカル 2 の出力特性を評価した。

カットオフ電圧 -0.4 - 0.6 V、充電電流密度一定 (10 C = 0.045 mA/cm²)、放電電流レートを 5 - 800 C (= 0.02.3.3.6 mA/cm²) に変化させて充放電測定を行った。放電電流レート 5 - 80 C では、電位降下・容量低下なく 0.2 V にプラトー電位が現れ、充電容量 40 mAh/g (理論容量の 80 %) に対して定量的な放電容量を示した (図 2.3.3-14(a))。放電電流レート 80 - 800 C でも容量低下は少なく (800 C でプラトー電位 0 V 付近)、約 80 % (= 31 mAh/g) の放電容量を示した (図 2.3.3-14(b))。

放電電流レート 5 - 480 C で充電後、一定電流値で放電することで各充電電流密度に対する放電容量を求めた (図 2.3.3-15)。充電電流レートを 5 - 480 C まで増加させると緩やかな電位上昇をとめない容量が減少した (図 2.3.3-15(a))。その後の各放電容量も充電電流密度とともに徐々に減少し、480 C では 5 C 放電時の 52 % 程度であった。以上より充放電ともに比較的良好なレート特性を示し、ガルビノキシルラジカルポリマーを用いた有機ラジカル電池で出力特性が期待できることを明らかにした。

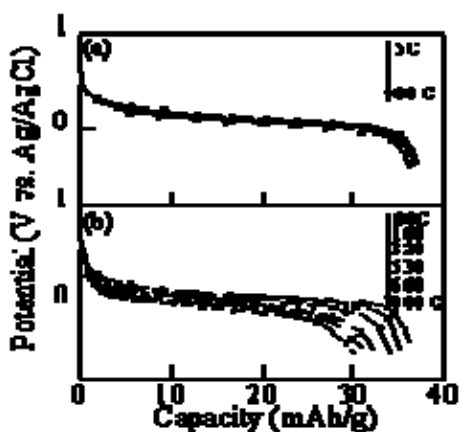


図 2.3.3-14 放電電流を変化させたときの放電カーブ (a) 5 - 80 C レート (b) 80 - 800 C レート (WE: 2/炭素複合電極, CE: Ag/AgCl, RE: Pt-mesh in CH₃CN with 1 M TBAClO₄ and 0.01 M LiOBU).

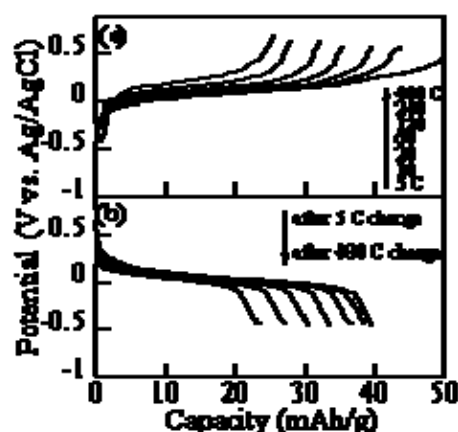
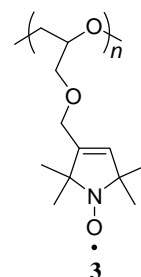


図 2.3.3-15 (a) 充電電流を変化させたときの充電カーブ 5 - 480 C レート、(b) 5 - 480 C レート充電後の放電カーブ

・ PROXYL を側鎖に置換したラジカルポリマーの合成

溶媒親和性および導電付与剤との相容性の向上が期待されるポリエーテル骨格を主鎖に、代表的な安定有機ラジカルである PROXYL を側鎖に置換したラジカルポリマー 3 (図 2.3.3-16) を合成し、レドックス特性と試作セルでの安定な充放電挙動を明らかにした。

ZnEt₂ / H₂O を開始剤とした配位アニオン重合により得られた分子量 40 万程度のラジカルポリマー 3 (*t*-BuOK 開始のアニオン



118 mAh/g

図 2.3.3-16 ラジカルポリマー

重合では分子量 3000程度)は、クロロホルムに一部可溶、エーテル、ヘキサン、PCに不溶であった。SQUID磁化測定より、得られたポリマーのラジカル濃度は約100%であり、副反応なく配位アニオン重合が進行することが分かった。

3/気相成長炭素繊維/PVdF = 1/8/1の重量比で炭素複合電極を作製した。不活性雰囲気下、複合電極を正極とし、セパレーター、リチウム負極を重ね、1 M LiPF₆ EC/DEC (1/1) 溶液を電解液に用いて、コイン型電池を作製した。電位掃引範囲3.2~4.5 Vでのサイクリックボルタモグラムでは、3.66 Vにプロキシルラジカルのp型レドックス由来の酸化還元波が現れ、繰り返し掃引しても安定であった(図2.3.3-17 Inset)。4.4 V付近の小さい酸化還元ピークは、電解液の分解に由来すると考えられる。定電流0.1 mAでの充放電曲線では、3.63 Vにプラトー電位が現れ、100サイクル後も顕著な容量低下は見られず安定な充放電挙動を示した(図2.3.3-17、 図2.3.3-18)。

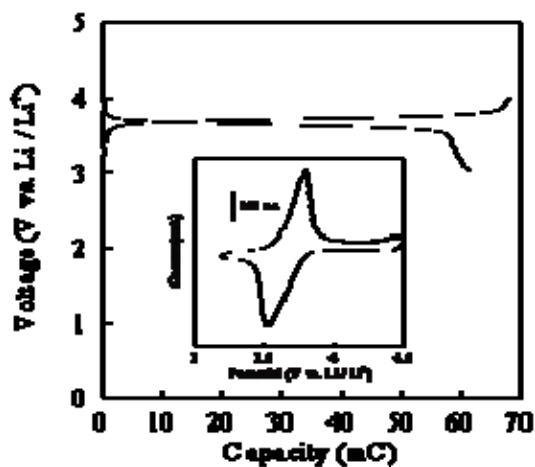


図 2.3.3-17 5/炭素複合電極を用いて作製したコインセルの充放電カーブとマルチサイクリックボルタムグラム(Inset; rate=1 mV/s).

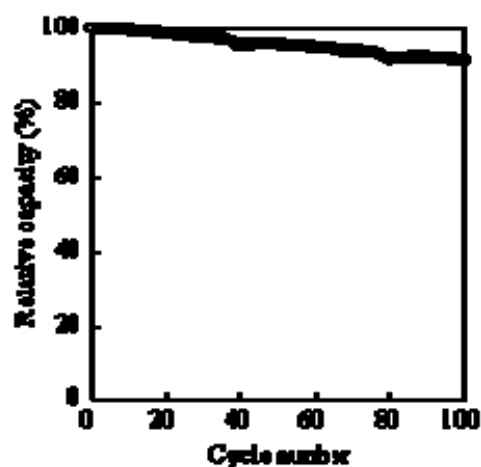


図 2.3.3-18 5/炭素複合電極を用いて作製したコインセルの充放電サイクル

[2] 複合電極作製プロセスの開発 (主担当: DIC)

[2-1] 電極作製のための印刷技術及びインキの開発

(1) インキ組成最適化検討

- ・超極細炭素繊維複合電極の作製法の検討

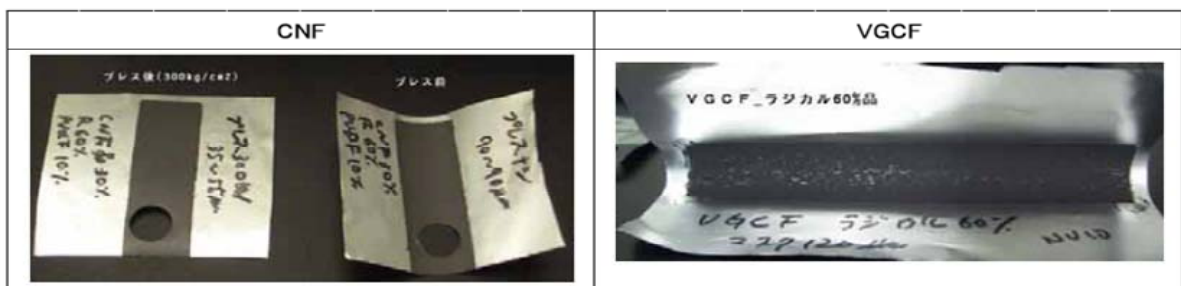
平成 18 年度に、厚膜複合電極作製の簡易印刷法としてメタルマスクを用いた孔版印刷法が適していることを見出した。

- ・水系インキにおける複合電極の作製法

平成 19 年度、水をインキ分散媒として用いた電極作製法において、ラジカル導入率 70 %、ラジカル利用率 75 % 以上の実現に向けた検討 (H19 年度目標) を行った。水分散媒中のラジカルポリマー粒径を、分散度合いを変えることにより変化させ、電池容量が向上するラジカルポリマー粒径範囲を見出した。また、電池容量に大きく影響すると考えられる電極の平面性及び電極のみかけ密度を、電極塗膜をプレスすることにより向上させる方法を確立した。これらの結果、ラジカル導入率 70 % において、充電時のラジカル最大利用率 91 %、放電時のラジカル最大利用率 85 % を実現した。

- ・NMP 系インキにおける複合電極の作製法

NMP をインキ溶媒に用いた電極作製法では、ラジカル導入率が高い場合に電極のそりやひび割れが起りやすい。これは塗工後の加熱により NMP を揮発させる段階で、ラジカルポリマー膜が収縮するからと考えられる。このため、炭素繊維として VGCF を用いたこれまでの場合ではラジカル導入率 50 % 以上の電極を作製できなかった。そこで、NMP を用いた電極作製法において、反りやひび割れのない高ラジカル導入率の電極の作製条件を見出すことが課題となっていた。本研究開発では、NMP を溶媒として用い共通基盤技術開発グループの超極細炭素繊維に対する分散条件を検討し、従来法では分散できなかった超極細炭素繊維に対する新しい分散法を確立した。この結果、ラジカル導入率 70 % でもそりやひび割れのない平坦性の高い電極が得られることを見出した。



- ・CNF (ラジカルポリマー導入率 60 %) の複合電極塗膜。70 % においても同様の塗膜が作製できる。

- ・VGCF (ラジカルポリマー導入率 60 %) の複合電極塗膜。塗膜のひび割れと極端なカールが発生し、電極として使用不可。

図 2.3.3-19

CNF を用いた複合電極塗膜 (左) と
VGCF を用いた複合電極塗膜 (右)

- ・平成 20 年度から、基盤 CNF の細繊維化処理が促進され、細繊維化に伴いラジカル電池の直流抵抗が低減することを確認した。

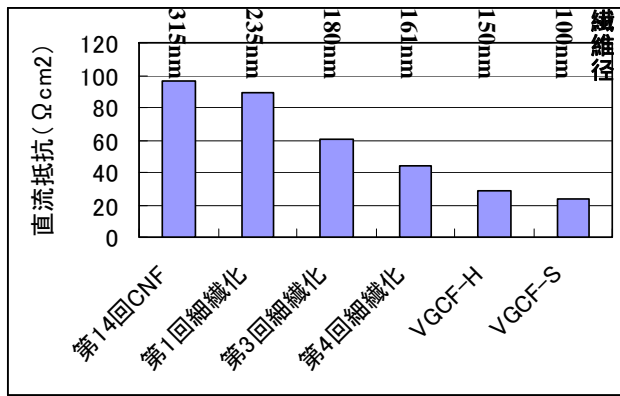


図 2.3.3-20 CNF 繊維径と直流抵抗値

- ・ 共通基盤技術開発が作製した構造改良 CNF（畳鯛状、綿花状）（図 2.3.3-21）を用いてインキ化、複合電極作製、日本電気殿にて電池評価を行い、直流抵抗の低減を確認した。（パワー特性向上）

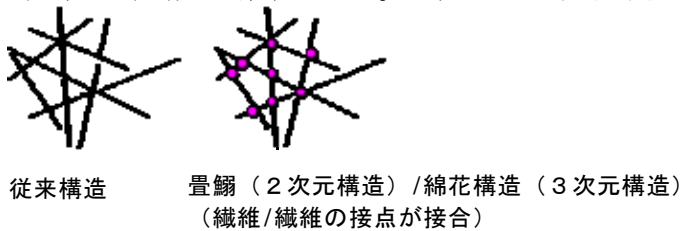


図 2.3.3-21 CNF 新構造モデル

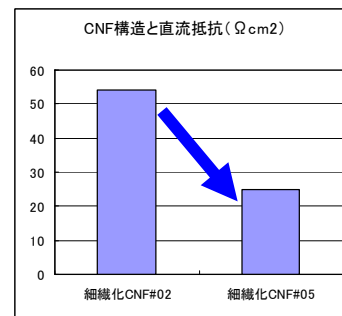


図 2.3.3-22 CNF 構造と直流抵抗 (Ωcm2)

表 2.3.3-2 CNF 構造と直流抵抗

CNFの種類	構造改良	繊維径 (μm)	直流抵抗 (Ω cm²)
細繊維化CNF#02	—	227	54
細繊維化CNF#05	畳鯛	227	25

- ・ インキ組成最適化検討

平成 21 年度は、引き続き共通基盤技術開発が作製した構造改良 CNF（畳鯛状、綿花状）細繊維化品を用いてインキ化、複合電極を作製し、日本電気殿にて電池評価を行い、パワー特性（直流抵抗）の向上を確認した。

表 2.3.3-3 細繊維化 CNF 構造改良品の特性

CNF名称	繊維構造	繊維径 [nm]	導電率 [S・cm²/g]	直流抵抗 [Ω]	パワー密度 [Kw/L]
#12	畳鯛状	119	41	2.8	4.5
#13	綿花状	107	71	1.7	7.8

綿花状 CNF (#13) が畳鯛状 CNF (#12) に比べて、パワー密度が高い。また導電率は CNF (#13) が高かった。この結果今後 CNF は綿花状構造を持つものに絞って、改良試作・評価を行うこととなった。一方 CNF は市販の炭素繊維に比べて嵩密度が低く、少量でも見か

けの体積が大きい。そこで平成 22 年度に基盤技術開発にて嵩密度向上のため CNF に圧縮処理を施した。処理サンプル#14、#15、#16、#18 を評価した。

表 2.3.3-4 細繊維化 CNF 嵩密度向上処理品の性能

CNF 名称	繊維構造	圧縮処理	嵩密度 [g/cm ³]	繊維径 [μm]	導電率 [S·cm ² /g]	直流抵抗 [Ω]	パワー密度 [Kw/L]
#13	綿花	原型(未処理)	0.003	107	71	1.7	7.8
#14	綿花	押込み荷重負荷	0.016	128	38	1.5	8.9
#15	綿花	含水処理	0.004(含水前)	110	37	1.4	9.9
#16	綿花	押込み荷重負荷	0.015	122	35	1.3	10.3
#18	綿花	押込み荷重負荷	0.014	103	25	1.8	7.6

評価の結果、パワー特性を保ちつつ、嵩密度が大きくなり体積低減できたことが確認できた。#16 に近い物性値を持つ CNF で高いパワー特性が得られ、今後は#16 を CNF の標準品とすることにした。

・複合電極インキ化のプロセスを更に改善することによりパワー特性を向上させた。特に I-V 特性が向上し、80 mA/cm² において 2 V を超えるものができるようになった。

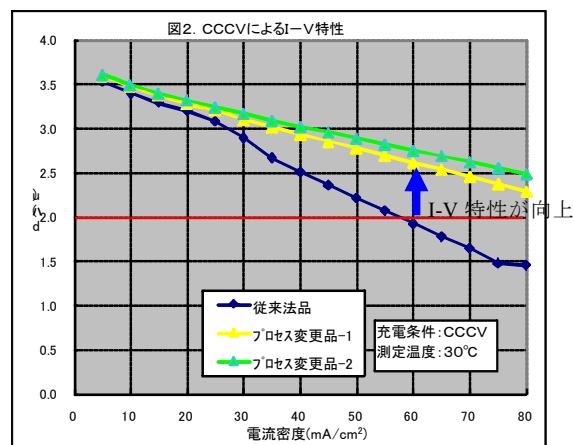


図 2.3.3-23 I-V 特性の向上

(2) 二層複合電極の検討

平成 19 年度、複合電極/集電体界面の接触抵抗や複合電極の内部抵抗を低減することを目的に、ラジカルポリマー/超極細炭素繊維複合電極とアルミ集電体の間に薄膜の導電補助層を設ける検討を行った。図 2.3.3-24 に示す二層複合電極構造を形成した。



図 2.3.3-24 従来電極 (単層複合電極) (左)、二層複合電極 (右)

二層複合電極構造における電子移動過程をインピーダンス測定にて解析した。電荷移動抵抗は単層複合電極構造の場合、250 Ω (Z'; 50~300 Ω の半円) を示したが、二層複合電極構造とすることで 80 Ω (Z'; 50~130 Ω の半円に) に減少し、インピーダンスの低下を示した。これは、電極層全体の抵抗が低下したことを示し、二層複合電極構造を用いて二次電池を形成した場合、レート特性が向上すると推測される。

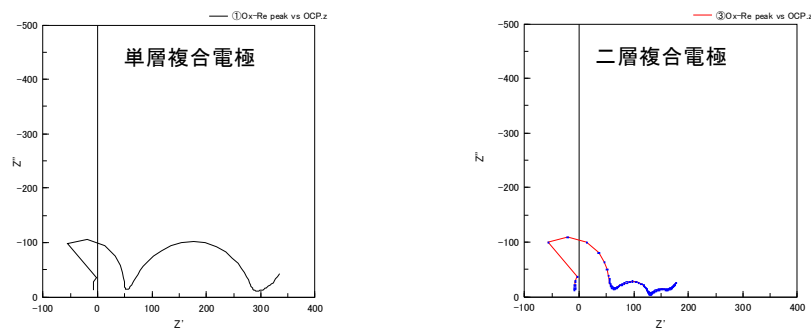


図 2.3.3-25 複合電極インピーダンス測定
(コールコールプロット)

図 2.3.3-26 に、導電補助層を設けた二層複合電極と従来の単層複合電極を用いて構成した試作電池のレート特性を示した。二層複合電極とすることで、高放電電流時の容量の減少が従来電極に比べ低減され高出力化に有効な技術であることが確認できた。

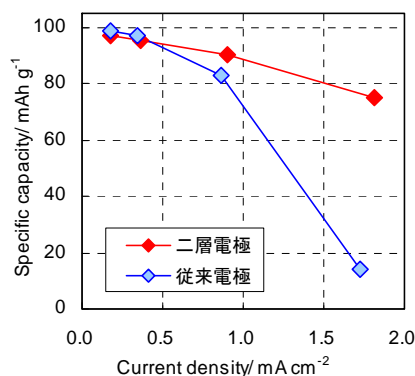


図 2.3.3-26
二層複合電極と従来電極（単層複合電極）のレート特性
(測定：日本電気殿)

(3) 印刷法検討

平成 18 年度～19 年度にかけて、複合電極印刷に適した印刷プロセスとして、グラビア印刷法、オフセットグラビア印刷法、反転印刷法、インクジェット法、ダイコート法、スクリーン印刷法、ロータリースクリーン印刷法等を検討した。厚膜複合電極作製の量産印刷法としてロータリースクリーン印刷法が適していることを見出した。更に、多層複合電極における導電補助層に適した薄膜印刷法としてグラビア印刷法を選定した。

(4) 複合電極以外の電池部材の印刷化検討

平成 22 年度は、ラジカル電池をオール印刷工程で製造可能とするため、これまで行なってきた複合電極以外の電池部材の印刷化の検討を行った。

・ グラファイト負極の印刷安定化の検討

まずグラファイトを負極主材としてインキ化した。これを銅箔上に印刷し負極を作製した。印刷された負極を用いて 4 個の同一仕様コインセルを作製し、充放電特性の安定性を評価した。その結果、安定した充放電特性が得られることが確認できた。図 2.3.3-27 に試作負極によるコインセルのレート特性を、図 2.3.3-28 に V-I 特性を示す。

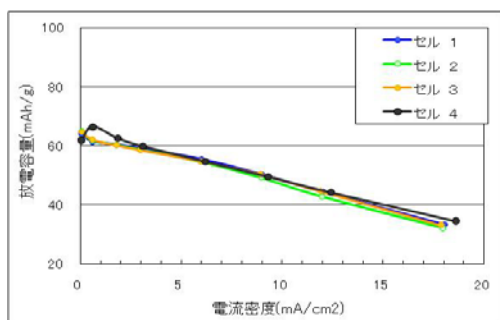


図 2.3.3-27
試作負極によるレート特性

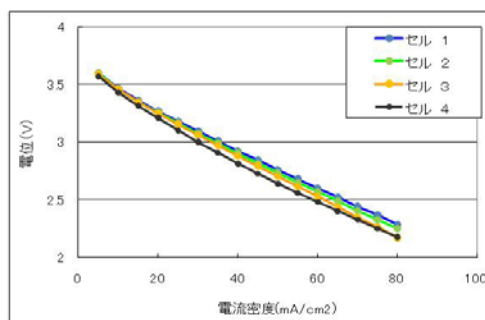


図 2.3.3-28
試作負極による V-I 特性

4つのセルの放電特性カーブがほぼ重なり、充放電特性における再現性の良い負極が作製できることを確認した。

課題として以下の項目が抽出された。

- ・初期容量が 65 mAh/g 程度と低い。75～80 レベルに向上させたい。
- ・印刷された負極膜厚の誤差が±5%程度ある。
- ・量産印刷法の検討

- ・外装材接着シール剤の選定

電池用シール剤の選定を行い外装材一体型薄型電池を形成させる。電池用のシール剤の要求特性として、接着性、シール性、耐電解液性および絶縁性が必須の特性である。耐薬品性および絶縁性の高いと言われる液状ポリプロピレン (PP) 接着剤を選定しシール適性を評価することとした。電解液溶剤への溶解性、及び接着性においては標準品に順ずる結果であり、実用レベルを有すると考えられる。

シール剤の候補が得られたため、これを用いて図 2.3.3-29 に示す構成の外装材-集電体一体型のラジカル電池を試作した。このモデル電池では、厚みを薄くさせるために集電体である金属箔に外装材として PET を貼合した外装材-集電体一体化したものを正・負極用基材として用いた。正極のアルミ箔に複合電極インキを印刷、銅箔に負極インキを印刷し、セパレーターを正・負極間に配置し、正・負極集電体を活物質の印刷されていない金属箔面で直接接着させた。この接着には上記液状ポリオレフィン系接着剤を使用した。

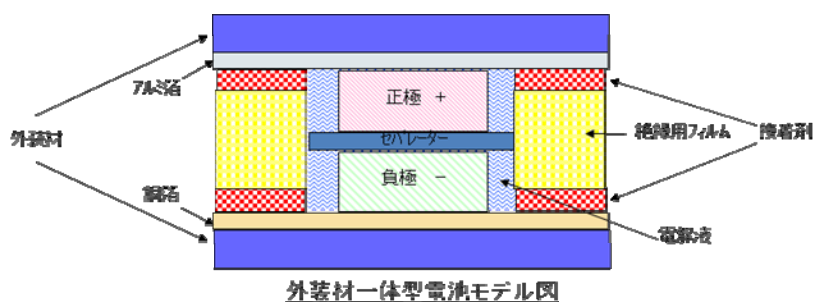


図 2.3.3-29 外装体集電体一体型のラジカル電池モデル図

電池の総厚みは 293 μm で、これはカード搭載を考慮した場合の許容厚みの 300 μm 以下である。また電池活物質+セパレーター部の厚みは 145 μm であり、これはプロジェクト目標値の 200 μm 以下であり目標を達成した厚みである。試作した電池サンプルを NEC 殿に送付した。NEC 殿により電解液を注入し、最終シールを実施後、電池特性を評価した。評価の結果、初期放電容量が得られたことを確認した。

しかし2回目以降の放電容量が大幅に低減した。また封止部が開封した。電池用途に開発された集電体を有する基材を入手したので、これに再度ポリオレフィン系接着剤を用いて接着させシール性評価を行い電池要求特性の確認を行う予定。

[2-2]インキ量産化技術の確立

平成21年度は、複合電極インキの量産化検討のため、7kgスケールで複合電極インキの量産試作実験を行った。量産試作した複合電極インキの粒径分布が、従来ラボ試作インキと同等レベルであることを確認した。(図2.3.3.1-30)。

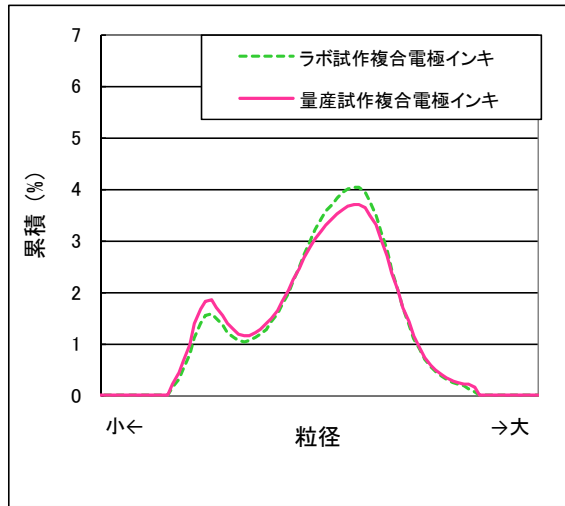


図 2.3.3-30 量産試作インキの粒径分布

次に量産試作した複合電極インキをアルミ集電体上に印刷し、SEMで観察した。

	ラボ試作複合電極	量産試作複合電極
SEM画像		

図 2.3.3-31 量産試作複合電極の SEM 画像

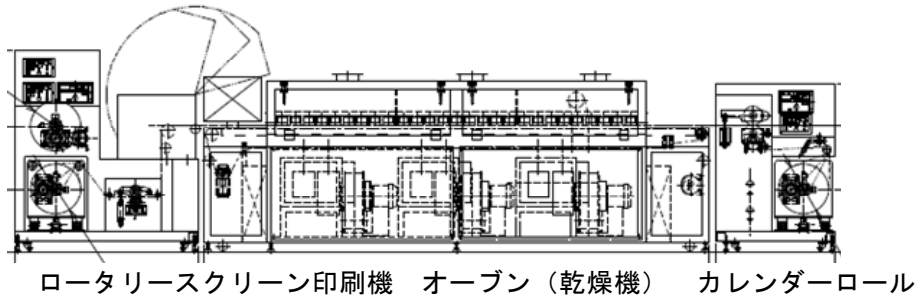
SEM画像を観察すると、量産試作品はラジカルポリマー及び繊維カーボンともに、良好な分散性が付与できていると判断できる。以上の実験結果から複合電極インキの量産化の目処がたった。

[2-3]電極量産化に対応する印刷法の最適化

平成19年度に複合電極の量産印刷機として選択したロータリースクリーン印刷機(図2.3.3.3-32)の仕様(表2.3.3.3-5)を決定し、導入した。

表 2.3.3-5 ロータリースクリーン印刷機の概要仕様

	ロータリースクリーン印刷機 + 乾燥機 + カレンダーロール
全長	約 7 m
全幅	約 2m
原紙幅	10インチ (254mm)
乾燥機	遠赤外・熱風循環
速度	5-20m/min (乾燥機能力による)
プレス	最大600kg/cm ² 相当



ロータリースクリーン印刷機



ロータリースクリーン印刷機の版

図 2.3.3-32 導入したロータリースクリーン印刷機

・ロータリースクリーン印刷機による印刷法の最適化—最適インキ物性の把握

まず RS 印刷機に適したインキ物性を把握する検討を行った。次に RS 印刷機による印刷を実施し、印刷適性を評価した。評価の結果、良好に印刷できるインキの物性範囲が把握できた。この範囲で設計したインキ A、B を使用し RS 印刷機で印刷した電極パターンを図 2.3.3-33、34 に示す。適切なインキ物性を付与すれば、汚れが無くエッジのきれいな電極パターンが印刷できることが確認できた。

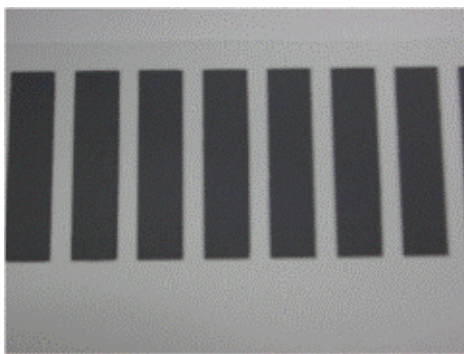


図 2.3.3-33 インキ A による印刷パターン

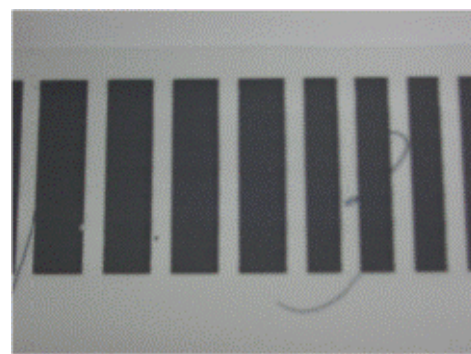


図 2.3.3-34 インキ B による印刷パターン

- ・複合電極に必要な活物質量確保の検討

次に、印刷された複合電極に必要な活物質量を確保するための検討を行った。プロジェクト目標に必要と考えられる複合電極の仕様はおおよそ、

- ・ドライ膜厚：100～100 μm （プレス後）
- ・密度：0.7 mg/cm^3

である。今回印刷された複合電極は膜厚がやや薄く、含有されるラジカルポリマーは仕様に必要な量に達していなかった。そこでインキ中の固形分を増量させる検討を行った。固形分増量インキを用いてRS機で印刷したところ、複合電極中のラジカルポリマーを必要量近くまで増量できた。しかし印刷された複合電極膜の表面には、スクリーン版のメッシュパターンが残り、また一部に亀裂が生じた。（図 2.3.3-35）

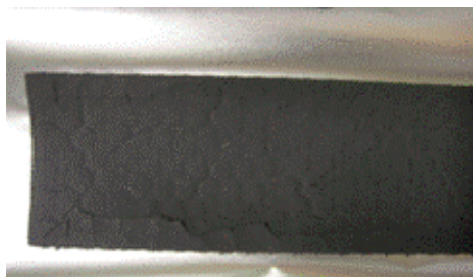


図 2.3.3-35 固形分増量インキによる複合電極

この原因として、印刷された複合電極の乾燥条件が適していなかったことが考えられる。対策として、乾燥条件の最適化の検討を行う予定。

- ・1層目導電補助層を含む2層構造複合電極の印刷形成技術の検討（平成20年度～21年度）

2層構造の電極構成を検討した。まず導電補助層用インキの開発を行った。開発には品質工学の知識を応用した。次に導電補助層の印刷条件の検討のため、表 2.3.3-6 に示す10種類のサンプルを作製し、導電率を測定した（図 2.3.3-36）。また同一サンプルをNEC殿に送付し、電池化したものの直流抵抗を測定してもらった（図 2.3.3-37）。

表 2.3.3-6 導電補助層検討サンプル

サンプル名	導電補助層
090416 -A	無(アルミ表面)
090416 -B	NMP系
090416 -C	水系-1
090416 -D	水系-2
090416 -E	水系-3
090416 -I	無(アルミ表面)
090416 -J	NMP系
090416 -K	水系-1
090416 -L	水系-2
090416 -M	水系-3

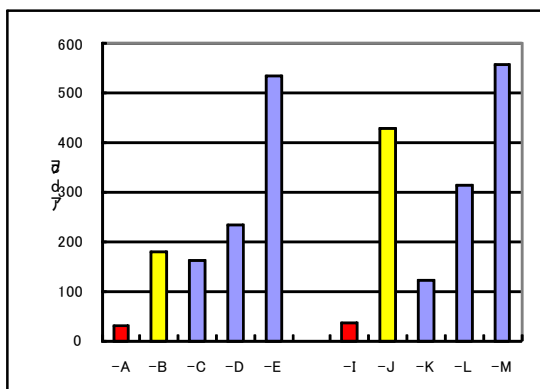


図 2.3.3-36 導電補助層の効果－導電率

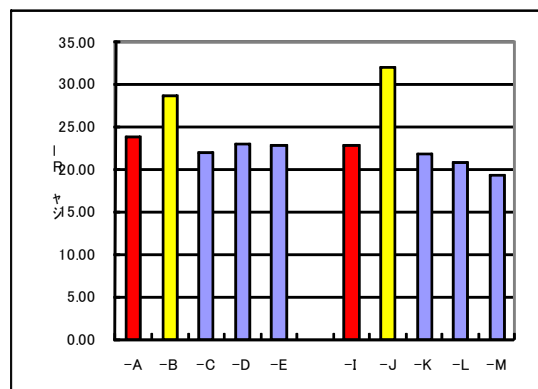


図 2.3.3-37 導電補助層の効果－直流抵抗

図 2.3.3-36 から導電補助層を印刷した電極の場合は、溶剤系、水系の両方共に導電率が高くなった。また図 2.3.3-37 から直流抵抗も小さくなるが、NMP 溶剤系の場合のみ導電補助層が無い場合よりも抵抗値が大きくなった。これらの結果から、導電補助層を第一層目に印刷することで水系複合電極の場合、電極－集電体間の接触抵抗を低減できることが確認できた。

[2-4]印刷に適したラジカルポリマーの電気化学解析、物性評価（早稲田大学に再委託）

(1) ラジカルポリマー薄膜の作成と電子移動過程の解析

下記方法に従い、ビスアジド誘導体を用いてTEMPO置換ポリノルボルネン (1) を光架橋し、ITO基板上にラジカルポリマー (2) 薄膜を作成、各種電気化学計測により電子移動過程を解析した。

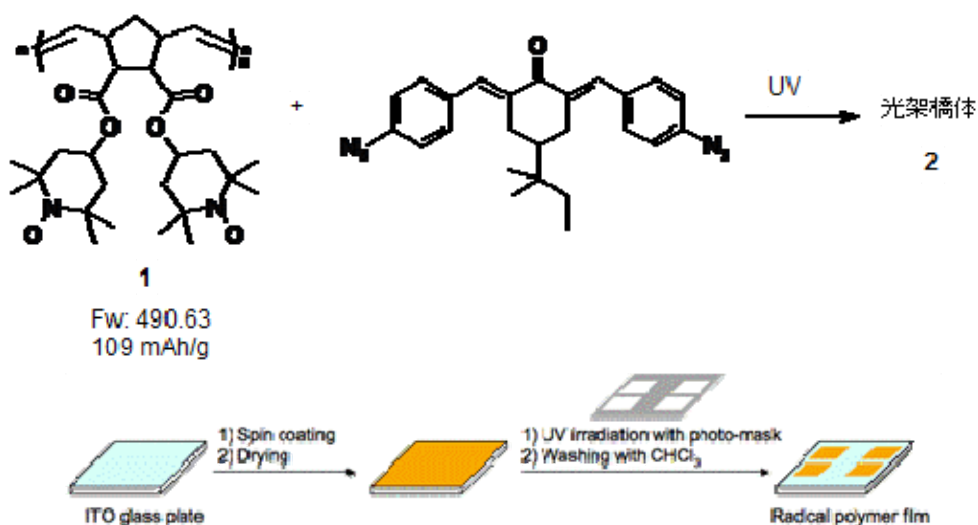


図 2.3.3-38 薄膜作製

(1-1) 高容量化のためのラジカルポリマー膜厚の検討（平成18,19年度）

一般に、膜に含まれるレドックス種量（表面濃度 Γ (mol/cm² など)）の定量法の1つとして、掃引速度 1 mV/s 時の電流値を積分して得られる電荷量 Q (C) が知られている。電解質として TBAClO₄、溶媒として アセトニトリル を使い、膜厚の異なる薄膜を低速 (1 mV/s) で電位掃引しながら CV (図 2.3.3-39) および EQCM を測定した。CV ピーク面積から求めた容量 Q は、ラジカルポリマー (2) の膜厚が厚くなるにつれて増加し、約 270 nm 付近で一定値を示した。膜厚が 400 nm を超えると、また、増加傾向を示し、820 nm まで直線的に増加した。全体を見ると、容量 Q は膜厚の増加につれて、820 nm まで直線的に増加して

いるように見える (図2.3.3-40)。勾配は膜の密度 1 g/cm^3 を仮定して算出した理論容量とほぼ一致したが、15~270 nm付近までと、400~ 820 nmの間では、異なるメカニズムで容量 Q が増加しているのではないかと推定される。

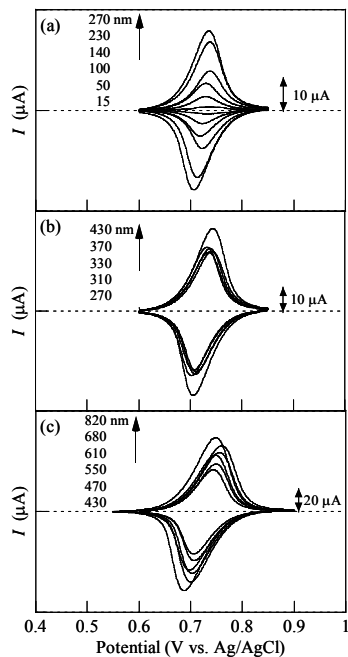


図 2.3.3-39
ラジカルポリマー膜の CV 曲線
($\text{CH}_3\text{CN}/0.1 \text{ M TBAClO}_4$)
($\nu = 1 \text{ mV/s}$)

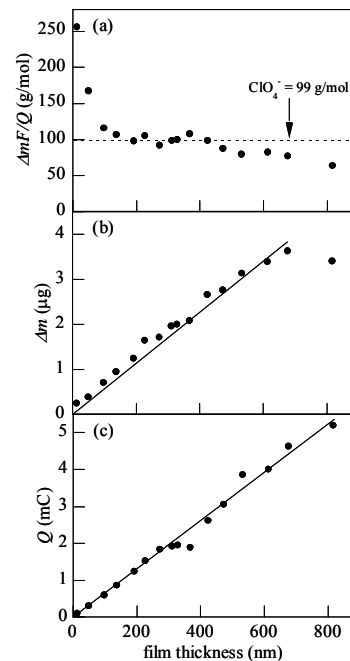


図 2.3.3-40
ラジカルポリマー膜厚に対する $\Delta mF/Q$ (a), Δm (b), and Q (c) プロット
($\text{CH}_3\text{CN}/0.1 \text{ M TBAClO}_4$) ($\nu = 1 \text{ mV/s}$)

ラジカルポリマー膜のニトロキシドラジカル部位の酸化に伴う重量変化 Δm も、680 nmまで直線的に増加した (図2.3.3-40(b))。レドックスサイト ($>\text{N-O}\cdot$) 1モル当たりの重量変化 $\Delta mF/Q$ は、100 nmより薄膜では顕著に増加し、対イオン ClO_4^- の移動が溶媒分子を伴うことを示す。膜厚が厚くなるにつれ溶媒分子の量は減少し、150~400 nm厚の膜では $\Delta mF/Q$ は、 ClO_4^- の分子量にほぼ等しく、対イオンは溶媒分子を伴わずにラジカルポリマー中に入り出している。更にラジカルポリマーの膜厚が増加すると、 $\Delta mF/Q$ は ClO_4^- の重量 (99 g/mol) を下回るようになり、異なる挙動を示す (図2.3.3-40(a))。

厚膜のラジカルポリマー (2) の高速充放電挙動に対する知見を得るため、膜厚820 nmの厚膜で掃引速度 (ν) 20 mV/sにおけるQCM及びCV応答を測定した (図2.3.3-41および図2.3.3-43)。有機ラジカルポリマーのニトロキシドラジカル部位の酸化に伴い、共振周波数は一旦極小値 ($\Delta f = -5.66 \text{ kHz}$, $\Delta mF/Q = 207 \text{ g/mol}$) を経て、最終的に $\Delta f = -3.91 \text{ kHz}$ ($\Delta mF/Q = 81 \text{ g/mol}$) となった。レドックス1 mol当たりの重量変化は ClO_4^- イオンの分子量 (99 g/mol) より一度大きくなり、溶媒和された ClO_4^- イオンが膜中に取り込まれたことを示す。電位の上昇に伴い、 ClO_4^- イオンの分子量 (99 g/mol) より小さい値を示す様になる。すなわち、溶媒和された ClO_4^- イオンの電極膜中への導入により、ラジカルポリマーが電極表面側から膨潤し、剛性が失われて電極表面から脱落しているのではないかと考えられる。このような Δf の極小値は膜厚200 nm付近より現れ、270 nm以降に顕著になった。上記図2.3.3-40 (c)の膜厚400~ 820 nmの挙動は、この膜の脱離を示すものと推定される。

印刷により形成される複合電極膜厚は従来のコーター方式に比べ薄く形成できるが、本実験の800nmレベルよりも厚い。従ってこのような厚膜側での現象には留意する必要がある。

炭素繊維複合電極において、導電付与剤である炭素繊維の量を抑えるため、膜厚が大きいポリマーのレドックスについて検討した。膜厚820 nmの薄膜に対するQCM及びCV応答を図2.3.3-41および42に示す。ニトロキシドの酸化に伴い、共振周波数は一旦極小値 ($\Delta f = -5.66$ kHz, $\Delta mF/Q = 207$ g/mol) を経て、最終的に $\Delta f = -3.91$ kHz ($\Delta mF/Q = 81$ g/mol) となった。レドックス1 mol当りの重量変化は、 ClO_4^- イオンの分子量 (99 g/mol) より小さく、膜の酸化に伴うイオン・溶媒の導入により膜が電極表面側から膨潤して剛性が失われていることが分かった。このような Δf の極小値は膜厚200 nm付近より現れ、270 nm以降に顕著になった。

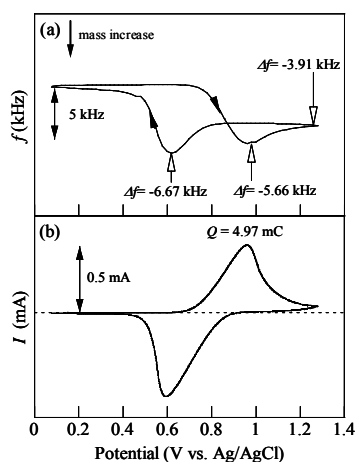


図 2.3.3-41
ラジカルポリマー膜の
QCM (a) と CV (b) 曲線
($\text{CH}_3\text{CN}/0.1$ M TBAClO_4) (ν
= 20 mV/s)

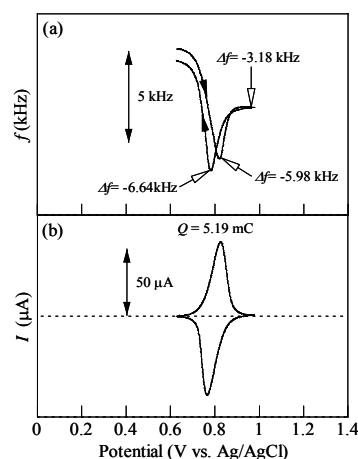


図 2.3.3-42
低掃引速度 ($\nu = 1$ mV/s) におけ
る QCM (a) と CV (b) 曲線

(1-2) 2層複合電極の電子移動度 (平成 20 年度)

2層複合電極構造における電子移動過程の解析をインピーダンス測定にて行った。インピーダンス測定におけるコールコールプロット (図 2.3.3-25) において一層複合電極構造の場合、電荷移動抵抗が 250Ω (Z' ; $50 \sim 300 \Omega$ の半円) であったが、二層複合電極構造とすることで電荷移動抵抗が 80Ω (Z' ; $50 \sim 130 \Omega$ の半円) に減少し、インピーダンスの低下を示した。これは、導電補助層を集電体上に設けることで、電極層/集電体界面の接触抵抗や電極層の内部抵抗が明らかに低下したことを示す。二層複合電極構造を用いて二次電池を形成した場合、界面抵抗や内部抵抗による電荷ロスが低減され、レート特性が向上すると推定され、事実、図 2.3.3-26 に示すようにレート特性が向上した。

(2) ラジカルポリマー膜内電荷伝播の温度特性の究明 (平成 21 年度)

(2-1) ラジカルポリマー薄膜の酸化還元に伴う温度依存性

温度により、電池特性に差が出ることから、ラジカルポリマーの電荷伝播速度の温度依存性を評価する。5~50°Cまでの温度上昇に伴い、酸化還元容量が増加し、電荷伝播速度が向上した (図 2.3.3-43)。温度上昇に伴い電荷伝播速度が増加していることから、高温ではポリマーの膜厚が増加しても定量的な容量が得られることが期待される。

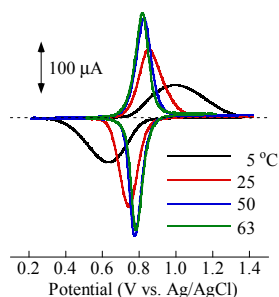


Fig. 1 Temperature-dependent cyclic voltammograms of polymer **1** film (100 nm) in acetonitrile containing 0.1 M $(C_4H_9)_4ClO_4$. Scan rate = 5 mV/s.

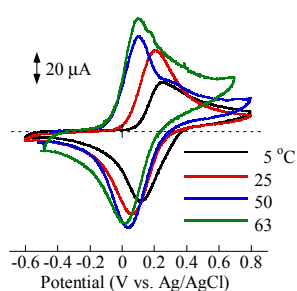


Fig. 2 Temperature-dependent cyclic voltammograms of polymer **2** film (120 nm) in acetonitrile containing 0.1 M $(C_4H_9)_4ClO_4$ and 5 mM LiO^tBu . Scan rate = 5 mV/s.

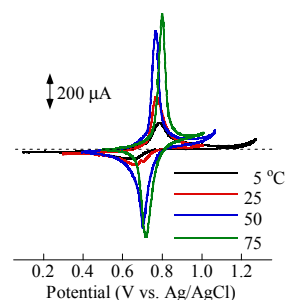


Fig. 3 Temperature-dependent cyclic voltammograms of polymer **3** film (100 nm) in H_2O containing 0.1 M NaCl. Scan rate = 5 mV/s.

図 2.3.3-43 CV 特性の温度依存性

一方、高温測定中に電位掃引に伴う容量の減衰が観察されており、高温での電池特性の劣化の原因として、活物質の失活、薄膜の溶出などの可能性が考えられる。

(2-2) ラジカルポリマー内の電荷伝播における溶媒および温度の影響 (平成 21 年度)

電解質溶媒が温度特性に与える影響を調べるため、数種の溶媒でポリマー **1** 内の抵抗成分および酸化還元の温度依存性を検討した。今回検討した溶媒は、 CH_3CN 、PC、EC/DEC ($v/v = 1/1$) の 3 種類、電解質は何れも 0.5 M $(C_4H_9)_4NClO_4$ である。

交流インピーダンス測定結果を図 2.3.3-44 に示す。降温に伴い電荷移動抵抗は増加し、特に 5 °C で抵抗が急激に大きくなった。今回の測定温度範囲 (5–60 °C) では、EC/DEC で温度の影響が最も小さかった。低温下での性能維持の観点から、3 溶媒の中で EC/DEC の優位性が示された。

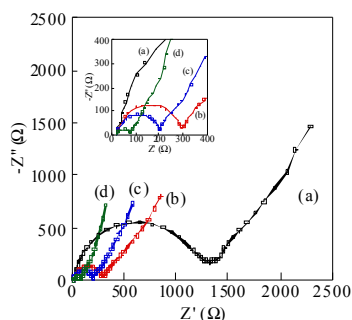


Fig. 5 Nyquist plots of polymer **1** film (thickness = 80 nm) in acetonitrile containing 0.5 M $(C_4H_9)_4NClO_4$. (a) 5 °C, (b) 20 °C, (c) 40 °C and (d) 60 °C.

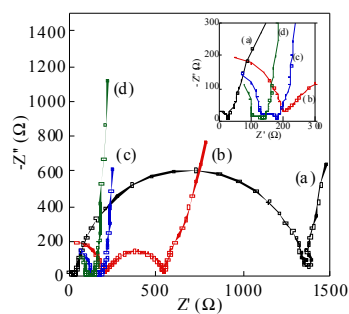


Fig. 6 Nyquist plots of polymer **1** film (thickness = 80 nm) in propylene carbonate containing 0.5 M $(C_4H_9)_4NClO_4$. (a) 5 °C, (b) 20 °C, (c) 40 °C and (d) 60 °C.

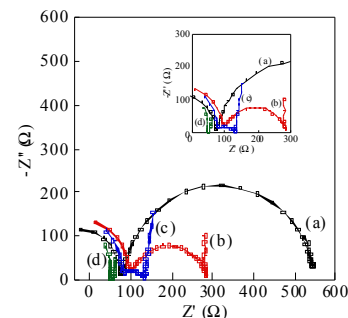


Fig. 7 Nyquist plots of polymer **1** film (thickness = 80 nm) in EC/DEC ($v/v = 1/1$) containing 0.5 M $(C_4H_9)_4NClO_4$. (a) 5 °C, (b) 20 °C, (c) 40 °C and (d) 60 °C.

図 2.3.3-44 ナイキストプロットの温度依存性

(2-3) レート特性に関する EQCM 解析 (平成 21 年度)

膜厚増加に伴うレート特性の低下を詳しく調べるため、膜厚 130 nm と 370 nm の電極を用いて 60 °C および 90 °C における EQCM 解析を行った。膜厚 130 nm の電極では、電流密度に関わらずニトロキシドラジカルの酸化に伴う脱溶媒和過程が見られ、充放電容量は理

論容量の 90 % 以上を維持していた (図 2.3.3-45)。膜厚 370 nm の電極では、低電流密度 (60 C) において同様の溶媒移動が見られたものの、大電流 (900 C) では移動量が顕著に低下しており、充放電容量は 50 % 程度に留まった (図 2.3.3-46)。

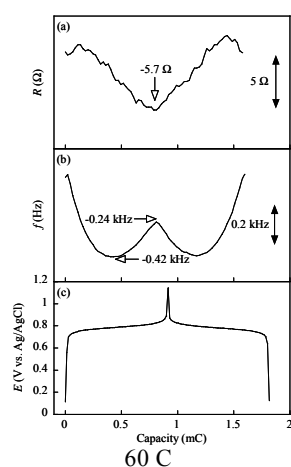


図 2.3.3-45

130 nm 厚フィルムの QCM と充放電容量

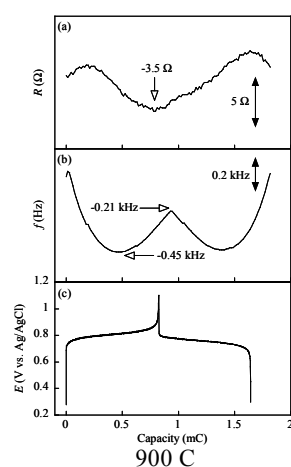
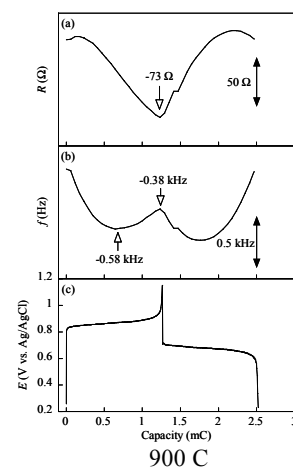
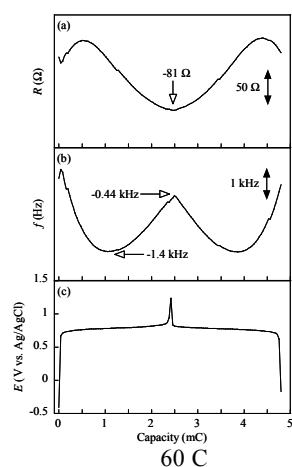


図 2.3.3-46

370 nm 厚フィルムの QCM と充放電容量



また、容量低下に合わせて電荷補償度 ($\Delta mF/Q$) も 130 g/mol (60C) から 90 g/mol (900C) に低下した。膜厚が増加すると高速充放電において溶媒の移動が律速となり、十分に電荷補償されないと考えられる。溶媒分子の移動を制御したポリマー膜構造の設計が必要であることが判った。

(2-4) ラジカルポリマー内の対イオン挙動における溶媒および温度の影響 (平成 22 年度)

温度変化に伴う対イオン挙動の変化と電解質溶媒が温度特性に与える影響を調べるため、数種の溶媒でポリマー修飾 QCM 電極を用いて CV および EQCM 測定を行った。検討した溶媒は、 CH_3CN 、PC、EC/DEC (v/v = 1/1) の 3 種類、電解質は何れも 0.5 M $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NClO}_4$ である。 CH_3CN 、PC、EC/DEC を用いた CV および EQCM 測定結果をそれぞれ図 2.3.3-47、48、49 に示す。

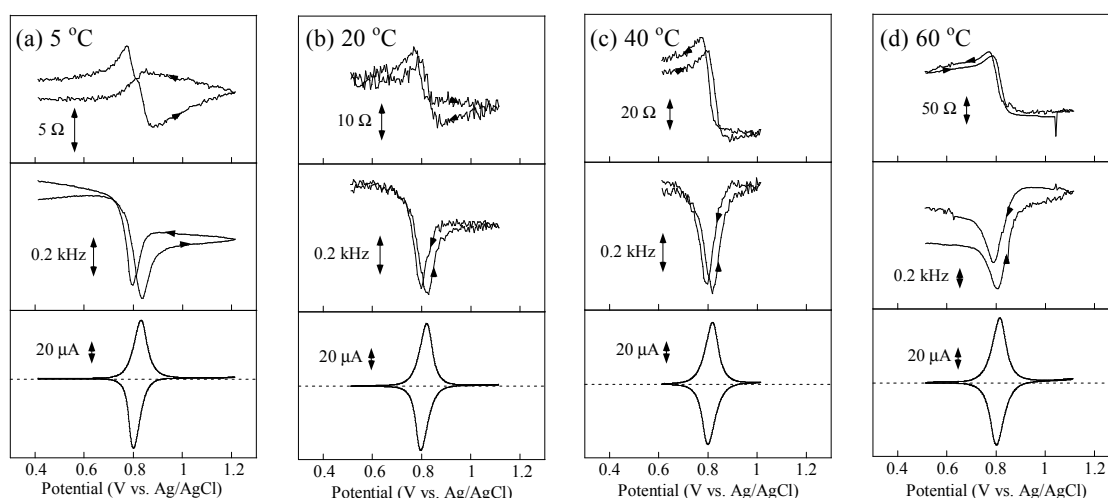


図 2.3.3-47 QCM and CV curves of polymer 1 film (thickness = 100 nm) in acetonitrile containing 0.5 M $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NClO}_4$. (a) 5 °C, (b) 20 °C, (c) 40 °C and (d) 60 °C.

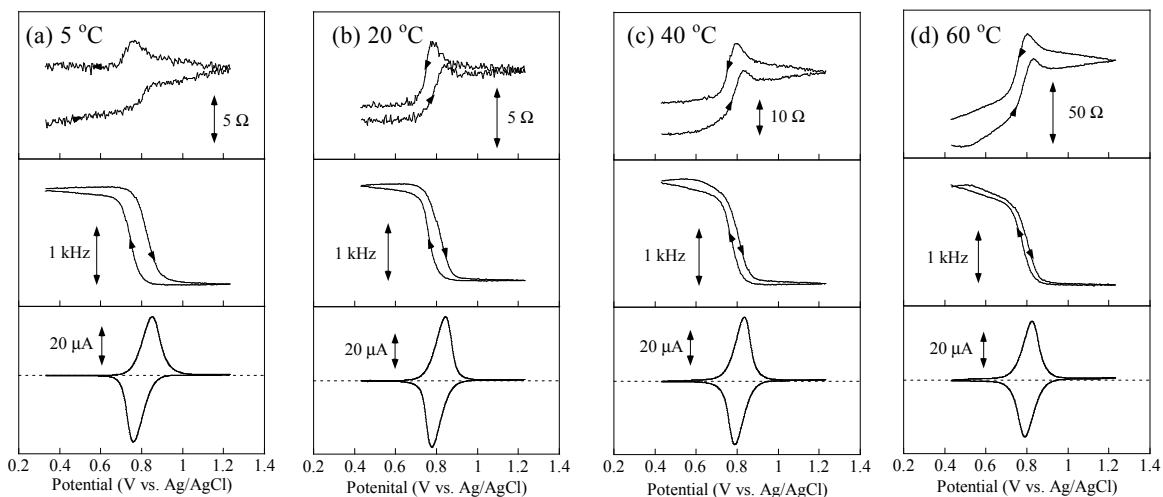


図 2.3.3-48 QCM and CV curves of polymer **1** film (thickness = 100 nm) in propylene carbonate containing 0.5 M $(C_4H_9)_4NClO_4$. (a) 5 °C, (b) 20 °C, (c) 40 °C and (d) 60 °C.

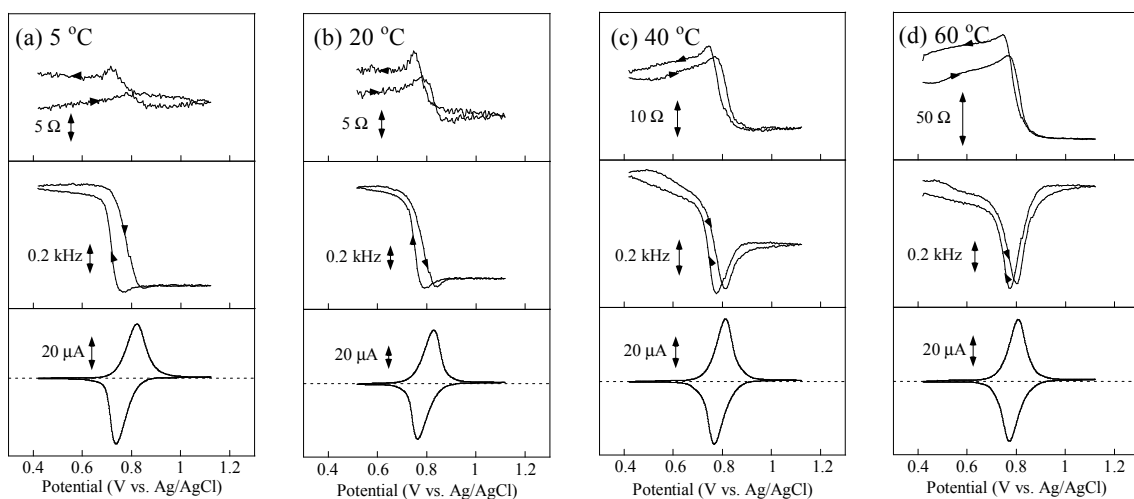


図 2.3.3-49 QCM and CV curves of polymer **1** film (thickness = 100 nm) in EC/DEC (v/v = 1/1) containing 0.5 M $(C_4H_9)_4NClO_4$. (a) 5 °C, (b) 20 °C, (c) 40 °C and (d) 60 °C.

CH_3CN 、EC/DEC とも温度の上昇に伴い、一部の対イオンまたはポリマーを膨潤させている溶媒分子が膜外へ漏出していると考えられる。EC/DEC では低～中温部では酸化後の漏出の度合いはより小さく、高温になるほど顕著になった。一方、PC においてはこのような漏出挙動を全く示さず、PC が温度変化に対して酸化還元反応に伴うイオン拡散挙動が最も安定であることが示された。また低温下で漏出の程度が小さい系 (EC/DEC) では電荷移動が小さくなっており、レート特性の高い低抵抗膜の設計指針を示唆していると考えられ、今後の検討に値する。

[3] 新有機ラジカル材料の開発／複合化（担当：住友精化）

（1）ピロリン系化合物の合成

プロキシラジカル（ピロリン系化合物）は、TEMPO（2,2,6,6-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシル フリーラジカル）と類似した構造を有し、安定したレドックス特性を示す。また、ラジカル当たりの分子量が TEMPO より小さく、ラジカルの高密度化が可能である。

ピロリン系化合物（147 mAh/g）の合成を目的とし、モノマーの合成ルートと反応条件を検討し、収率良くモノマーを取得する最適な反応条件を確立した。

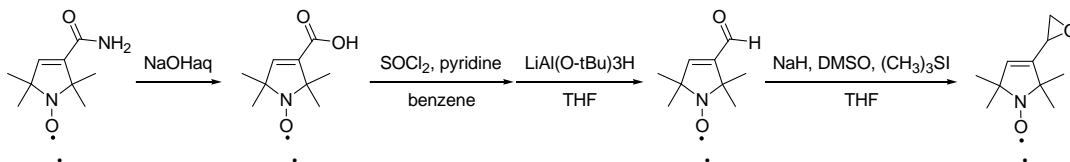


図 2.3.3-50 反応式

<3-カルボキシ-2,2,5,5-テトラメチルピロリン-1-オキシルの合成>

3-カルバモイル-2,2,5,5-テトラメチルピロリン-1-オキシルを 10 wt%水酸化ナトリウム水溶液に懸濁させ、2Hr 沸点還流、流量計よりアンモニアの生成が終了したことを確認した。反応終了時には、系は均一の黄色溶液となった。その後、10 mol%希塩酸により pH 試験紙で確認しながら中和、エーテル抽出した。さらに、塩化アンモニウムを水層に加え、エーテル/ヘキサン混合溶媒にて再結晶精製し、黄色結晶として 3-カルボキシ-2,2,5,5-テトラメチルピロリン-1-オキシルを得た。

<3-ホルミル-2,2,5,5-テトラメチルピロリン-1-オキシルの合成>

3-カルボキシ-2,2,5,5-テトラメチルピロリン-1-オキシルをベンゼン/ピリジン混合溶媒に溶解させ、氷浴を用いて冷却（5 ～8 ）、塩化チオニル/ベンゼンを加え、1 Hr 反応後、溶媒の留去を経て、THF にて希釈、Ar 雰囲気下、-78 で 1M-水素化リチウムアルミニウム-*t*-ブトキシド（LiAl(O-*t*Bu)₃H）/THF 溶液を滴下し、2 Hr 反応させた。ろ過、酢酸エチルによる抽出、エーテル/ヘキサン混合溶媒を用いたカラム精製を経て、黄色結晶としてホルミル体を得た。

<3-オキシラニル-2,2,5,5-テトラメチルピロリン-1-オキシルの合成>

水素化ナトリウムを DMSO に加え、Ar 雰囲気下、65 で 1 Hr 反応させた。THF で希釈後、塩化カルシウム氷浴により冷却（-10 ）、トリメチルスルホニウムヨード（(CH₃)₃SI）/DMSO 溶液を加え、5 分間攪拌した。THF に溶解させたホルミル体をキャニュレーションにより滴下、-10 で 30 分、さらに室温で 2 Hr 反応させ、酢酸エチルにより抽出、酢酸エチル/ヘキサン混合溶媒を用いたカラム精製を経て、橙色液体としてエポキシドモノマーを得た。

<重合>

ZnEt₂/H₂O を開始剤に用い、40 にてバルク重合を行い、黄色ポリマーを得た（*M_n*=120,000、*M_w*/*M_n*=4.9）。

<評価結果>

上記の重合で得たポリマーを THF に溶解し、ITO 基板上にドロップキャストして薄膜を作成し、サイクリックボルタンメトリー（CV）を測定して、ニトロキシドラジカル-オキソアンモニウムカチオン間での可逆で安定な酸化還元波を確認した。（CV 測定条件：0.1M (C₄H₉)₄NClO₄、solvent CH₃CN、scan rate 5-20 mV/s）。

N-メチルピロリドン中、上記のポリマー/気相成長炭素繊維 (VGCF) /ポリフッ化ビニリデン (PVDF) を 1/8/1 の重量比で混合した後にアルミ箔上に塗布、乾燥して電極を作成した。この電極を用いてコインセル (1M LiPF₆ 電解質塩を含むエチレンカーボネート/ジエチルカーボネート混合溶液 (混合重量比 1 : 1)) を作成して評価した。

- ・ 電位 : 3.7 V
- ・ 放電容量 : 121 mAh/g
- ・ レート特性 : 120 C (30 s でフル充・放電) で容量の低下なし
- ・ サイクル特性 : 90 % の容量を維持 (500 サイクル後)

(2) ニトロニルニトロキシド置換ポリマーの設計と合成

p 型および n 型レドックス能を有するニトロニルニトロキシドに着目し、新しいポリマー構造について検討し、合成過程で高分子反応を必要としないポリ [(p-エチニルフェニル)ニトロニルニトロキシド] (**1**) およびフェニルニトロニルニトロキシド置換ポリノルボルネン (**2**) の合成法を見出した。また、より高容量となるフェニルニトロニルニトロキシド 2 置換ポリノルボルネン (**2'**) のモノマーを合成した。

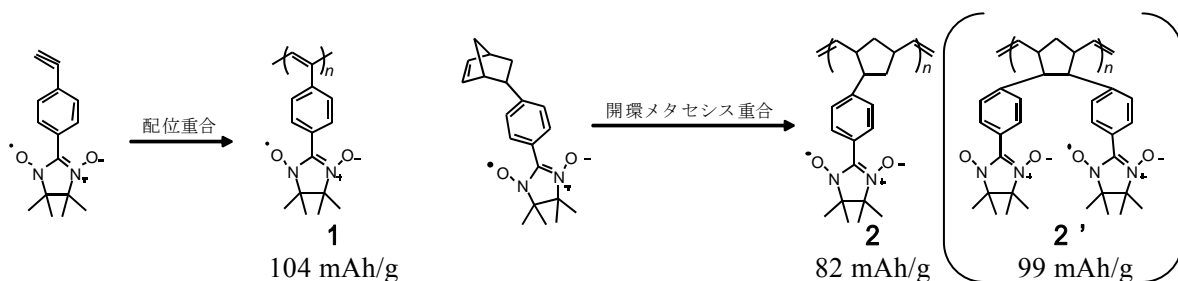


図 2.3.3-51 反応式

<ポリ [(p-エチニルフェニル)ニトロニルニトロキシド] **1** の合成>

ラジカルモノマーを THF 中、[Rh(COD)(Et₃N)Cl] を触媒として重合後、THF によるソックスレー洗浄を経てポリ [(p-エチニルフェニル)ニトロニルニトロキシド] **1** を濃青色固体として得た。

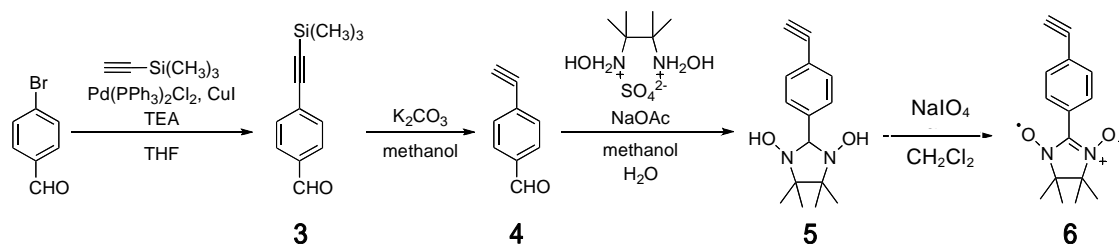


図 2.3.3-52 反応式

モノマーおよびポリマーの具体的な合成方法を下記に示す。

4-ブロモベンズアルデヒドを出発物質として、窒素雰囲気下にて THF 中、ヨウ化銅()、ジクロロビストリフェニルホスフィンパラジウム() を攪拌し、ここへトリエチルアミン、トリメチルシリルアセチレン/THF を添加し室温で 5 Hr 反応させた。ヘキサンによる濾過洗浄後、ヘキサン/酢酸エチル混合溶液によるカラム精製を経て **3** を得た。塩基による脱保護反応により **4** を得た。窒素雰囲気下にてメタノール/水混合溶液中、**4**、ヒドロキシアニモニウムスルフェート塩、酢酸ナトリウムを室温で 24 Hr 激しく攪拌し、クロロホルムと水による濾過洗浄を経て **5** を白色粉末として得た。ジクロロメタン/水混合溶液中 **5** において、**5** を NaIO₄ で酸化し、ジクロロメタンによる分液、カラム精製後、ヘキサンによる再結晶精製を経て **6** を濃青色結晶として得た。

＜ポリマー 1 の合成＞

ジクロロメタンにラジカルモノマー6を溶解し、脱気・窒素置換後、クロロ(1,5シクロオクタジエン)ロジウムダイマー/トリエチルアミン/ジクロロメタン溶液をすばやく添加し25 min、室温で激しく攪拌し重合した。得られた濃青色粉末をジクロロメタンでソックスレー洗浄し不溶な1を得た。

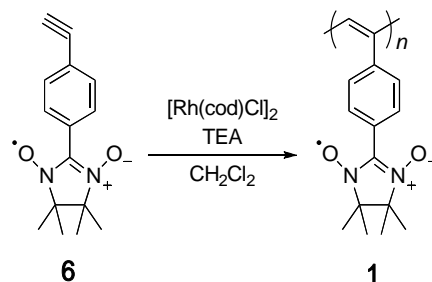


図 2.3.3-53 反応式

＜フェニルニトロニルニトロキシド置換ノルボルネン 9 の合成＞

1,5-ノルボルナジエンと4-ブロモベンズアルデヒドをDMF中、80℃でパラジウム触媒によりカップリングし、カラムおよび減圧蒸留による精製を経てベンズアルデヒド置換ノルボルネン7を無色透明粘稠性液体として得た。続いてスルフェート塩を用いて閉環縮合させクロホルム、水による洗浄を経てラジカル前駆体8を白色粉末として得た。8をジクロロメタン中、二酸化マンガンにより酸化後、再結晶精製を経てフェニルニトロニルニトロキシド置換ノルボルネン9(1置換体)を濃青色針状結晶として得た。

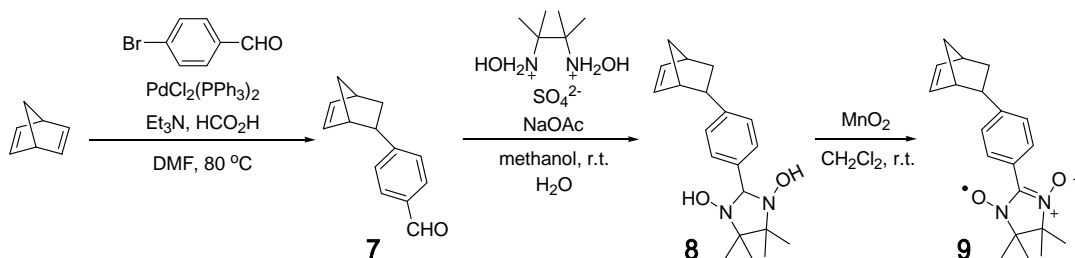


図 2.3.3-54 反応式

＜ポリマー 2 の合成＞

ジクロロメタンにラジカルモノマー9を溶解し、脱気・窒素置換後、Grubbs 第二世代触媒/ジクロロメタン溶液をすばやく添加し1 Hr、室温で激しく攪拌し開環メタセシス重合した。メタノールへの沈殿精製を経て2を得た。乾燥後はジクロロメタンに不溶であった。SQUID磁化測定によるラジカル濃度は95%であった。

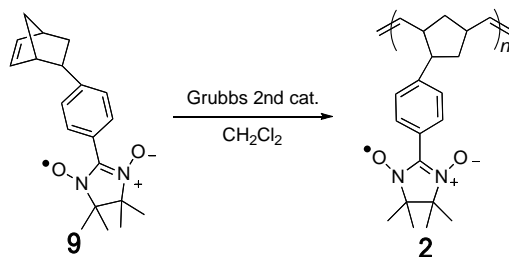


図 2.3.3-55 反応式

＜モノマー 9 およびポリマー 2 の電気化学特性＞

0.1 M 過塩素酸テトラブチルアンモニウムのアセトニトリル電解液にモノマー9を溶解させ、Pt作用極、Ag/AgCl参照極、白金対極の三極系でCV測定した。N₂バブリングし酸素除去した後、1.4 V - -1.6 V (vs. Ag/AgCl) で掃引した。+0.75 V (vs. Ag/AgCl) にp型酸化還元波を、-0.96 V (vs. Ag/AgCl) にn型酸化還元波を示し、繰り返し掃引後も安定であった。

ポリマー2/気相成長炭素繊維 (VGCF) /ポリフッ化ビニリデン (PVdF) を1/8/1(質量比)で混合した炭素複合電極をITO基板上に作製し、モノマーと同じ電解液でCV及びクロノポテンシオメトリー(CP)により電気化学特性を評価した。p型の酸化還元波は+0.78 V (vs. Ag/AgCl) に現れ、n型の酸化還元波はアニオン状態を安定化させるためテトラブチ

ルアンモニウムヒドロキシドを塩基として加えたところ-0.80 V(vs. Ag/AgCl)に現れた。

5 Cレートでの充放電ではp型が充電容量 65.4 mAh/g (理論容量 82.4 mAh/gの79%)、放電容量 53.8 mAh/g (理論容量の65%)であり、n型が充電容量 51.8 mAh/g (理論容量の63%)、放電容量 44.1 mAh/g (理論容量の54%)であった。

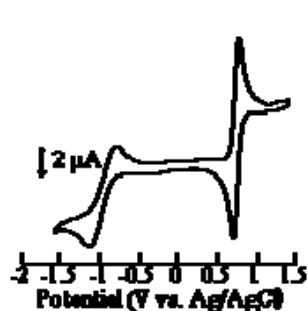


図 2.3.3-56

Cyclic voltammogram of **5** in acetonitrile with 0.1 M $(C_4H_9)_4NClO_4$ at 100 mV/s scan rate.

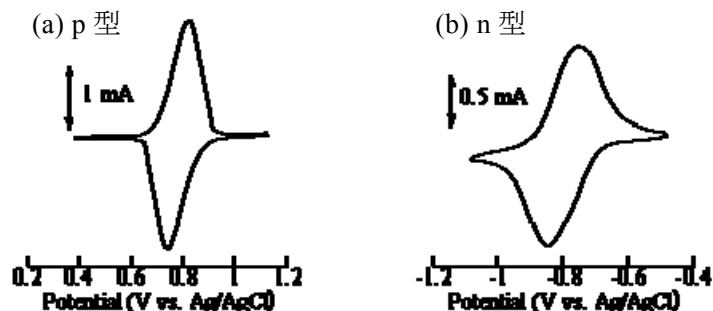


図 2.3.3-57

Cyclic voltammogram of **1**/carbon composite electrode at 5 mV/s scan rate. (a) p-type redox in acetonitrile with 0.1 M $(C_4H_9)_4NClO_4$, (b) n-type redox in acetonitrile with 0.1 M $(C_4H_9)_4NClO_4$ and base additive $(C_4H_9)_4OH$.

<フェニルニトロニルニトロキシド置換ノルボルネン **12** の合成>

1,5-ノルボルナジエンと 4-ヨードベンズアルデヒドおよび 4-ホルミルフェニルボロン酸を THF/水混合溶液中、**60** でパラジウム触媒によりカップリングしカラム、再結晶による精製を経てベンズアルデヒド置換ノルボルネン **10** を白色結晶として得た。続いてスルフェート塩を用いて閉環縮合させクロロホルム、水による洗浄を経てラジカル前駆体 **11** を白色粉末として得た。**11** をジクロロメタン中、二酸化マンガンにより酸化後、カラム、再結晶精製を経てフェニルニトロニルニトロキシド置換ノルボルネン **12** を濃青色結晶として得た。

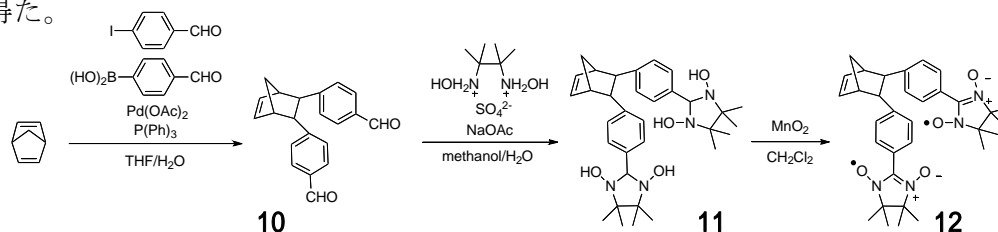


図 2.3.3-58 反応式

<モノマー**12**の電気化学特性>

0.1M 過塩素酸テトラブチルアンモニウムジクロロメタン電解液中、モノマー **12** を溶解させグラッシーカーボン作用極、Ag/AgCl 参照極、白金対極の三極系で CV を測定した。十分に N_2 バブリングし酸素を除去した後、1.2 V - -1.5 V (vs. Ag/AgCl) で掃引したところ +0.80 V (vs. Ag/AgCl) に p 型酸化還元波を、-0.85 V (vs. Ag/AgCl) に n 型酸化還元波を示し、繰り返し掃引後も安定であった。

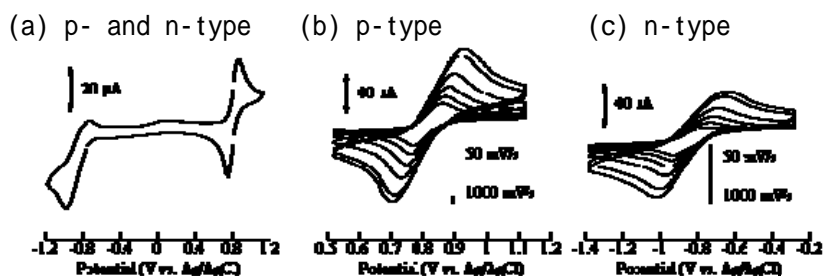
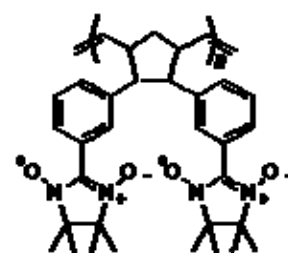


図 2.3.3-59

Cyclic voltammogram of **12** in dichloromethane with 0.1 M $(C_4H_9)_4NClO_4$, (a) p- and n-type redox at 100 mV/s scan rate, (b) p-type redox at 50-1000 mV/s scan rate, (c) n-type redox at 50-1000 mV/s scan rate.

<フェニルニトロニルニトロキシド *m*-位 2 置換ポリノルボルネン **2'**の合成>

2,5-ノルボルナジエンと 3-ヨードベンズアルデヒドおよび 3-ホルミルフェニルボロン酸を THF/水混合溶液中、60 °C でパラジウム触媒によりカップリングし、カラム、再結晶による精製を経てベンズアルデヒド置換ノルボルネン **13** を白色結晶として得た。続いてスルフェート塩を用いて閉環縮合させクロホルム、水による洗浄を経てラジカル前駆体 **14** を白色粉末として得た。**14** をジクロロメタン中、二酸化マンガンにより酸化後、カラム、再結晶精製を経てフェニルニトロニルニトロキシド 2 置換ノルボルネン **15** を濃青色結晶として得た。



2' 96 mAh/g

図 2.3.3-60

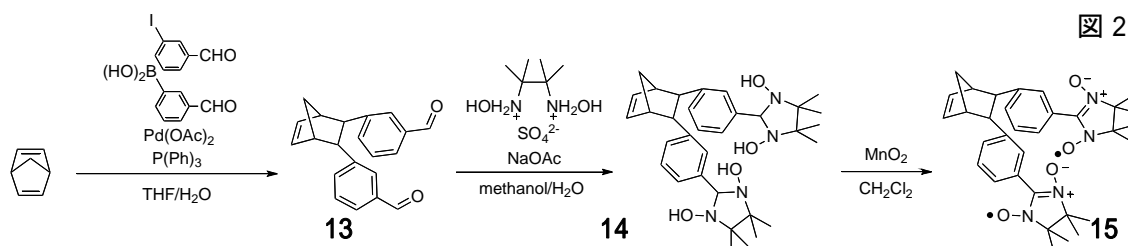


図 2.3.3-61 反応式

<2 置換体モノマー**15**の電気化学特性および ESR 測定>

2 置換体モノマー**15** をアセトニトリル電解液中で CV 測定を行った。1.3 V - -1.4 V (vs. Ag/AgCl) で掃引したところ、+0.77 V (vs. Ag/AgCl) に p 型の酸化還元波が 1 段階で現れた。また、-0.72 V、-0.88 V (vs. Ag/AgCl) に n 型の酸化還元波が 2 段階で現れ繰り返し掃引後も安定であった。p、n 型の微分パルスボルタンメトリーからも n 型が 2 段階の酸化還元能を有していることが示された。

2 置換体モノマー**15** の ESR を測定したところ、1 置換体ではニトロニルニトロキシド由来の 5 峰性のシグナルが観測されるのに対し、2 置換体 **15** では 9 峰性のシグナルが観測された。これは **15** 分子内の 2 つのニトロニルニトロキシドが近接した位置に存在するため、分子内での相互作用が生じたことによると考えられる。

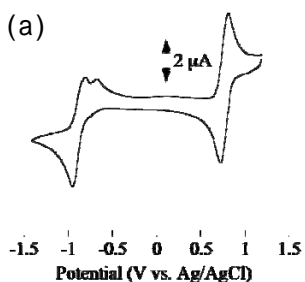


図 2.3.3-62

(a) Cyclic voltammograms and (b) differential pulse voltammogram of **15** in acetonitrile with 0.1 M $(C_4H_9)_4NClO_4$.

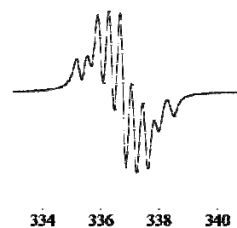
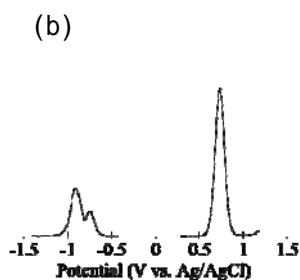


図 2.3.3-63

ESR spectra of **15**.

<電解 UV による酸化還元安定性評価>

p-位にニトロニルニトロキシドが置換したモノマーの酸化還元における高い安定度は既に報告している。*m*-位にニトロニルニトロキシドが置換したモノマーについても、*p*、*n* 型酸化還元能の安定性を検証するため、モノマー**15**の電解 UV-vis-NIR 測定を行った。0.3 V – 1.1 V の電位印加に伴いニトロニルニトロキシドに由来する吸収が減少しカチオン種に由来する吸収が増大した。同様に -0.3 V ~ -1.2 V の電位印加に伴いニトロニルニトロキシドに由来する吸収が減少しアニオン種に由来する吸収が増大した。いずれも逆方向の電位掃引により、もとのスペクトルに戻った。

等吸収点の存在によりラジカル由来の *p*、*n* 型の酸化還元過程と、そのタイムスケールでの長期安定性が示された。

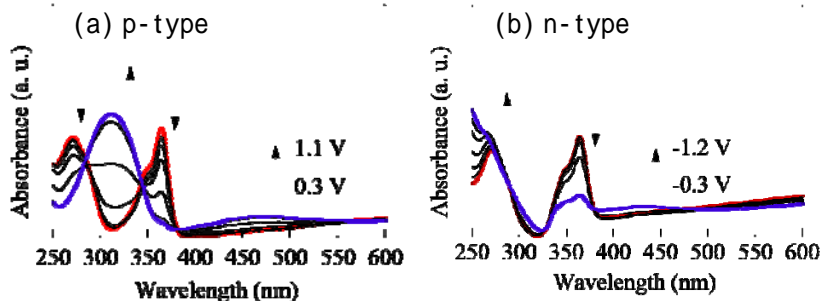


図 2.3.3-64

Electrolytic UV-vis spectra of **15** in acetonitrile with 0.1 M $(C_4H_9)_4NClO_4$. Applied potential: (a) 0.3 V to 1.1 V, (b) -0.3 V to -1.2 V in the presence of $(C_4H_9)_4NOH$.

<第3世代Grubbs触媒を用いた重合>

第 3 世代触媒は第 2 世代触媒 (**G2**) と比べて著しく速いため、高分子量体、低分散度、リビング重合性が期待できる。そこで、第 3 世代 Grubbs 触媒 (**G3**) を用いた 1 置換体および 2 置換体モノマーの重合を検討した。

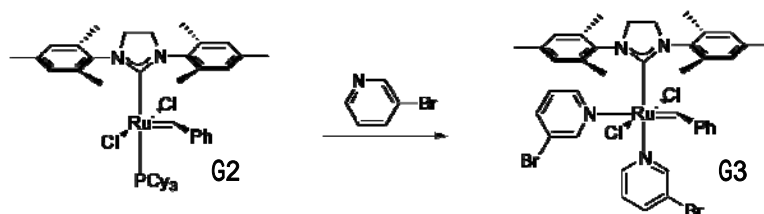


図 2.3.3-65 反応式

ナスフラスコに **G2** に 3-ブロモピリジンを添加し室温大気下で 20 分攪拌した。配位子交換が進行するにつれて触媒の色は茶褐色から緑色に変化した。反応後、ペンタンを添加すると析出し、冷蔵庫 (<5) にて終夜冷却した。桐山ロートを用いたペンタンによる濾過洗浄、真空乾燥を経て **G3** を緑色個体として得た。

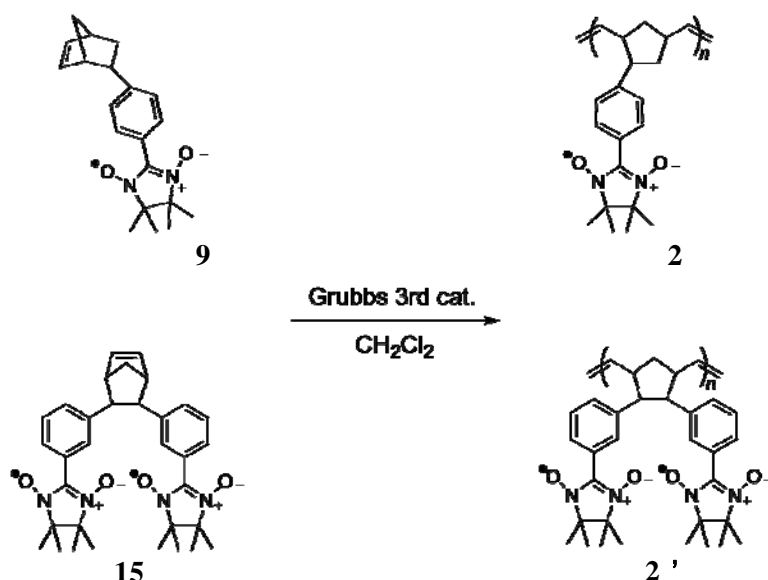


図 2.3.3-66 反応式

第 3 世代 Grubbs 触媒は重合開始速度が成長速度よりも速いため($k_i \gg k_p$)、分子量の制御及び低分散度の NN 置換ポリマーの合成が期待できる。1 置換モノマー**9** および 2 置換モノマー**15** の重合を検討した。

ナスフラスコに **9** を導入し N_2 置換後、ジクロロメタンを導入し -78°C で脱気・ N_2 置換を 3 回繰り返した。

一方で同様に Grubbs 触媒 **G3** ($[\text{M}]/[\text{I}] = 25$) をサンプルビンに封入し N_2 置換後、ジクロロメタンを入れ脱気・ N_2 置換を 3 回繰り返した。モノマー溶液を室温で攪拌しているところに、触媒溶液を素早く導入し 5 分間重合し、その後エチルビニルエーテルを加えて 30 分間攪拌し反応停止し、エーテル/ヘキサン中への沈殿生成、遠心分離による可溶部除去を 3 回繰り返すことでポリマー**2** を濃青色粉末として得た。DMF 溶媒の GPC では $M_n = 6.8 \times 10^3$ 、 $M_w/M_n = 1.21$ であり、理論値の $M_n = 8.1 \times 10^3$ に近い分子量であった。モノマー**15** の重合においても同様の手順で重合しポリマー**2'** を得た。SQUID 磁化測定により算出した $[\text{M}]/[\text{C}] = 25$ で得たポリマー**2** のラジカル濃度は 97%、ポリマー**2'** は 95% であり第 2 世代触媒と同様にラジカル部位への副反応なく重合が進行することが示された。

<第 3 世代 Grubbs 触媒を用いた重合の解析>

9 の手順で触媒量を変えて $[\text{M}]/[\text{I}]$ の比率の異なる重合を検討した。 $[\text{M}]/[\text{I}] = 615$ であっても収率が 94% と重合がほぼ 100% 進行しており、また M_n の理論値と GPC の実測値が近い値をとること、 M_w/M_n も低く、 $[\text{M}]/[\text{I}]$ に対し M_n が直線的に増加していることなどから仕込み比通り重合が進行しており、かつリビング性を有する重合であることが分かった。

表 2.3.3-7 重合結果 (9 および 15 での重合結果)

	[M]/[C]	Yield [%]	Theo. M_n [$\times 10^3$]	Obs. M_n [$\times 10^3$]	Obs. M_w [$\times 10^3$]	PDI
9	25	98	8.1	6.8	8.3	1.21
	50	98	16.3	14.2	17.4	1.23
	100	95	32.5	34.5	42.9	1.25
	150	94	48.8	44.8	56.4	1.26
	200	94	65.1	62.4	73.0	1.16
	615	94	200	246	382	1.55
	1843	40	600	705	1070	1.52
15	25	97	13.9	11.1	14.4	1.28
	50	97	27.8	24.1	31.7	1.31
	100	99	55.7	35.8	54.7	1.52
	150	99	83.5	52.4	67.9	1.29

a) Determined by 0.1 M LiCl DMF GPC relative to Polystyrene standards.

2. 3. 3. 3 成果の意義

・開発した薄型電池と他のエネルギーデバイスとの比較

図 2.3.3-67 は、本研究開発で得られた薄型電池とその他のエネルギーデバイスのエネルギー密度とパワー密度の関係を示す。目標とする薄型電池は、大きなパワー密度とエネルギー密度を兼ね備えている点で、これまでのエネルギーデバイスにない革新的な特徴を持つ。

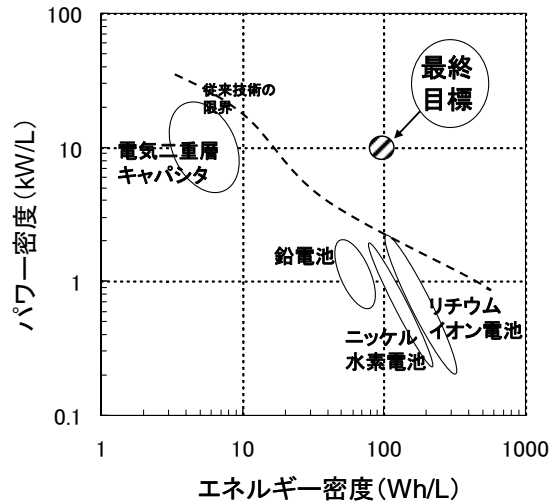


図 2.3.3-67 エネルギーデバイスのエネルギー密度とパワー密度の関係

本研究開発の最終目標と同等の薄さ (0.2 mm) の薄型電池は、現在のところ開発および市販されていない。しかしながら、最薄で厚さ 0.45 mm の薄型電池はすでに開発され市販されている。

薄型 Mn 一次電池は、厚さ 0.5 mm で基本構成は水溶液を電解液に用いた市販のマンガン一次電池と同じである。長所としては、廉価な汎用電池と同じ構成なので低コストという点がある。欠点としては、充電ができない (一次電池) ため使い捨て、出力が小さいという点が挙げられる。薄型 Li 一次電池もすでに市販されている。厚さが 0.45 mm と市販電池では最も薄い。基本構成はコイン型の Li 電池と同じである。長所としては、汎用電池と同じ構成であるため低コスト、および高いエネルギー密度という点が挙げられる。欠点としては、充電ができない (一次電池)、比較的出力が小さいという点が挙げられる。薄型全固体 Li イオン二次電池は米国オークリッジ国立研究所で研究されていた技術を基本とし、米国、台湾のベンチャーが実用化に向けて開発しているものである。充電が可能な二次電池タイプである。電池本体 (電極+固体電解質) は 25 μm 程度と極めて薄い、封止層を含めると 0.5 mm 程度の厚みとなる。電極、電解質を真空プロセスで長時間をかけて作製するためにプロセスコストが高いという欠点がある。また、イオン伝導度が低いと出力が小さいという欠点もある。薄型二重層キャパシタは厚さ 1.9mm と若干厚いため、カードなどの薄型デバイスに内蔵する用途に適さない。出力が極めて大きいという長所を持つ一方、エネルギー密度が小さいという欠点をもつ。競合する薄型エネルギーデバイスは、それぞれ課題を持ち合わせているが、薄型有機ラジカル電池は評価項目において大きな欠点がなくバランスのとれた薄型エネルギーデバイスである。

- ・期待される市場創出効果

薄型電池の実現により創出される高機能 IC カードの市場およびこれを活用するサービスの市場として、新たに 6000 億円程度創出されると見込んでいる。また、本研究開発により創出した薄型電池は、RFID や電子ペーパーなどにも適用可能であると思われる。また、高出力であるがゆえにデジタルカメラや携帯電話のフラッシュの電源としても利用できると思われる。これらの用途にも大きな市場創出効果があると見込んでいる。

- ・新たな技術領域開拓への期待

本研究により創出した有機ラジカルポリマーは、薄型電池用の電極活物質以外にもエレクトロクロミック薄膜表示素子、アルコール酸化触媒、活性酸素センサー用電極触媒への用途展開の可能性がある。

本研究で開発した印刷法を応用した電極作製技術は、プリンタブルエレクトロニクス分野の進展に拍車をかけ、あらたな市場を創出するものと思われる。薄型電池を搭載したアクティブ型非接触 IC カードやアクティブ型非接触 IC タグにおいても、電極以外の電池部材（固体電解質、配線、回路、封止等）や、更には、周辺のアンテナ回路や IC を含め、全てを印刷技術により同時に形成し、コストや生産性を飛躍的に向上させようとする技術革新へのトリガーとなると思われる。

2. 3. 3. 4 知的財産権の取得

(1) 出願済みの関連特許

本研究開発期間中に 51 件の特許出願を行った。

2. 3. 3. 5 成果の普及

(1) 新聞発表

1. 「nano tech 2009 国際ナノテクノロジー・総合展・薄型有機ラジカル電池を出展」 NEDO記者会見
2. 「実用レベルの薄くて曲がる有機ラジカル電池を開発」NECプレスリリース(2010/11/5)
3. 「紙のように薄く曲げられる充電電池、実用化にめど」朝日新聞(2010/11/5)

(2) 展示会出展

1. nano tech 2008 (2008/2)
2. nano tech 2009 (2009/2)
3. nano tech 2010 (2010/2)
4. C&Cユーザーフォーラム & iEXPO 2011 (2010.11)
5. nano tech 2011(2011/2)

(3) 学会発表

1. 岩佐繁之、中原謙太郎、須黒雅博、笠井正紀、五十住宏、小幡孝義、藤本信貴、第 49 回電池討論会、(2008).
2. 岩佐繁之、安井基陽、西教徳、中原謙太郎、須黒雅弘、中野嘉一郎、第 51 回電池討論会、(2010).
3. S. Iwasa, M. Yasui, N. Nishi, K. Nakahara, M. Suguro, K. Nakano, 2010 MRS fall meeting, (2010).

(4) 受賞

第 10 回 (2010 年度) GSC 賞文部科学大臣賞、日本電気株式会社 中原、岩佐、須黒、西、安井

2. 4 高性能、高機能フィルター用部材の開発

2. 4. 1 超超純水プロセスフィルターの開発

2. 4. 1. 1 開発目標と達成度

a. 背景

開発した超極細繊維フィルターの適用場所（イメージ）を図 2.4.1.1-1 に示す。開発するフィルターは、次世代半導体、MEMS、FPD 等電子デバイス製造プロセスの洗浄に用いる超超純水製造プロセス用の微量不純物除去用フィルターであり、クリーンルーム内デバイス洗浄機器近傍の超超純水製造システムの POU（Point of Use）における不純物ポリッシングフィルターとして用いる。

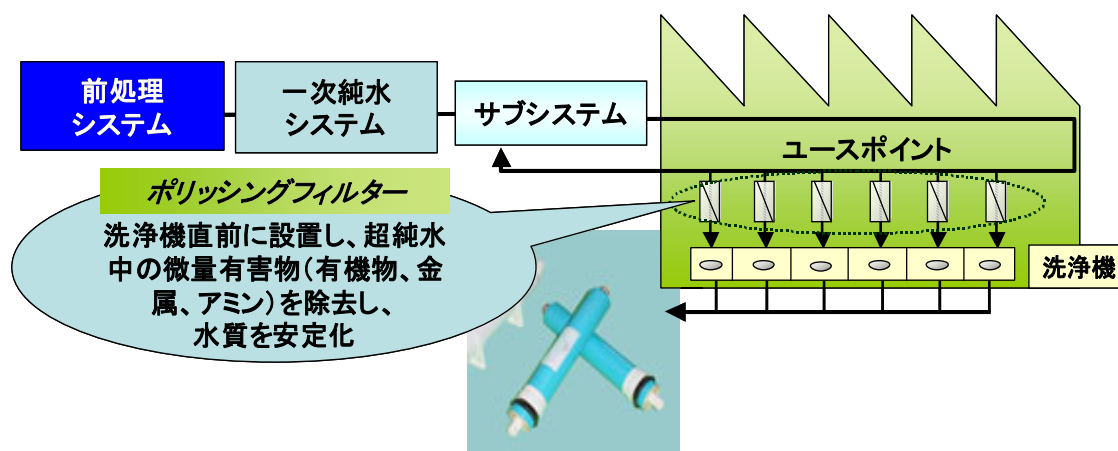


図 2. 4. 1. 1-1 開発するフィルターの適用場所（イメージ）

国際半導体技術ロードマップ 2005（以下 ITRS2005）では、全有機物（TOC）濃度レベルは 2005 年以降 1 ppb 未満で変化がないが、最先端半導体製造の歩留まり向上のためには ITRS2005 目標数字よりも高い清浄度レベルが必要である。金属類の ITRS2005 での目標は 2008 年以降 0.5 ppt であるが、同様に、最先端半導体製造の歩留まり向上のためには ITRS2005 目標数字よりも高い清浄度レベルが必要である。

現在の超純水製造プロセスにおいては微量不純物除去にイオン交換樹脂、活性炭、逆浸透膜（RO 膜）や限外ろ過膜（UF 膜）等の膜フィルター、等を用いているが、図 2.4.1.1-2 に示すように、さらに清浄度レベルを上げるには課題がある。たとえば、用いている膜やイオン交換樹脂、配管といった部材からの極微量の溶出が無視できなくなっている、現在用いている部材の性能を向上させるには技術的な限界が来ている、対象物質によっては微量領域での除去技術が現在ない、等であり、新しい部材の開発が望まれている。

本プロジェクトにおける本開発項目の位置づけを図 2.4.1.1-3 に示す。環境・エネルギー分野で、水処理用途の高性能、高機能フィルター用部材開発の位置であった。

最先端半導体、MEMS、FPD等ナノデバイス製造プロセスの洗浄
 用いる超高純度超純水製造プロセス用。特に微量特定物質除去。

<p>＜従来技術では除去できない物質＞ イオン交換樹脂からの有機物、尿素様物質 従来技術 ⇒ 1ppb以下 (技術なし) ⇒ 0.1ppb以下への挑戦 重金属イオン(Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) 従来技術 ⇒ 0.1ppt以下 次世代・次々世代 ⇒ 0.01ppt以下 無機物系イオン(ホウ素等) 従来システム(RO膜、イオン交換樹脂)では除去が不十分。 開発中 ⇒ 0.1ppt以下 将来の未知物質 さらなる超高純度化では、使用母材からの溶出防止が課題。</p> <div style="border: 2px solid red; padding: 5px; margin-top: 10px;"> <p>従来素材はいずれも溶出の問題があり、抜本的な母材の見直しが必要。</p> </div>	<div style="display: flex; flex-direction: column; align-items: center;"> <div style="display: flex; align-items: center; margin-bottom: 10px;">  <div style="margin-left: 10px;"> <p>交換容量不足 母材の分解</p> </div> </div> <div style="display: flex; align-items: center; margin-bottom: 10px;">  <div style="margin-left: 10px;"> <p>特異性なし (微量ホウ素、尿素を吸着できず) 吸着量不足</p> </div> </div> <div style="display: flex; align-items: center;">  <div style="margin-left: 10px;"> <p>エネルギー消費大</p> </div> </div> </div>
--	--

図 2.4.1.1-2 本開発の背景

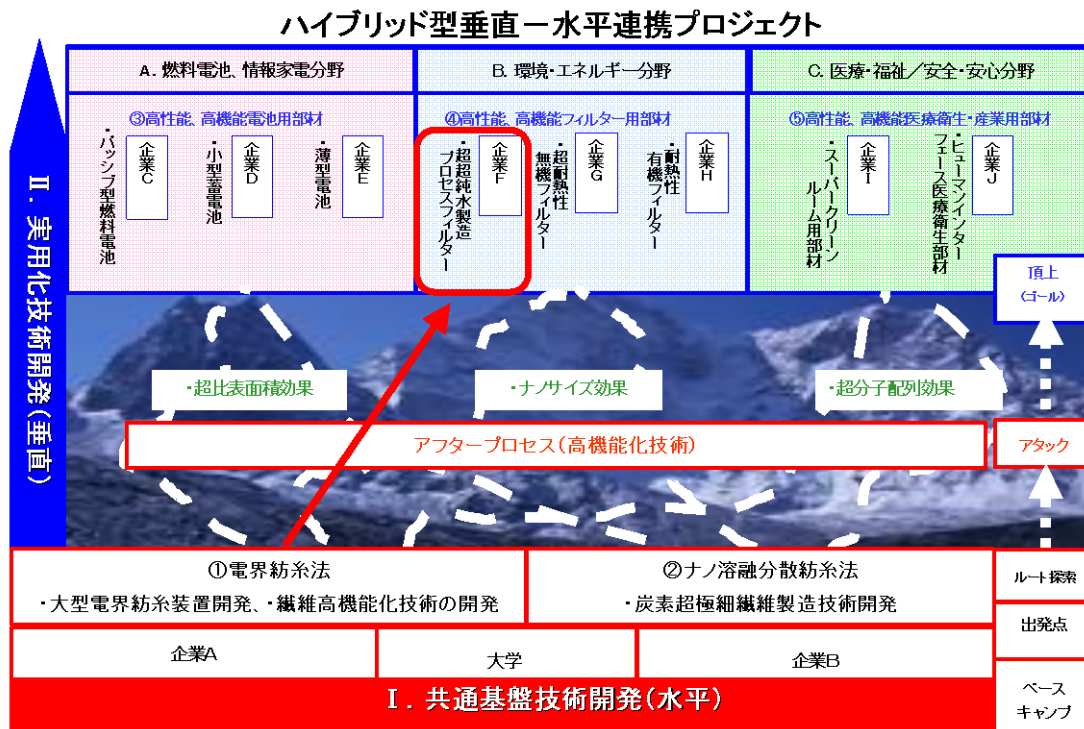


図 2.4.1.1-3 本開発項目のプロジェクトにおける位置づけ

b. 技術課題

ITRS2005 では、全有機物 (TOC) 濃度レベルは 2005 年以降 1 ppb 未満で変化がないが、最先端半導体製造の歩留まり向上のためには ITRS2005 目標数字よりも高い清浄度レベルが必要である。金属類の ITRS2005 での目標は 2008 年以降 0.5 ppt であるが、同様に、最先端半導体製造の歩留まり向上のためには ITRS2005 目標数字よりも高い清浄度レベルが必要である。

これらのレベルでは不純物除去用部材自身からの溶出が極めて少なく、かつ、極微量濃度域での除去効果をもつユースポイント用微量不純物除去フィルターの開発が必要である。

開発目標とした超極細繊維フィルターの開発初期での内部イメージを図 2.4.1.1-4 に示す。微量不純物の全有機物 (TOC)、金属類をそれぞれ除去する超極細繊維層を複合化したフィルターが最終イメージである。

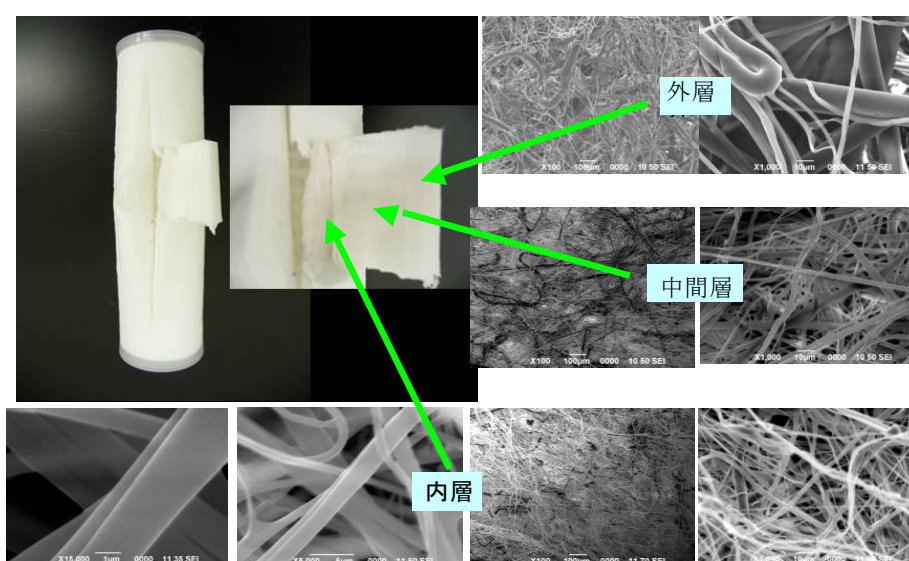


図 2.4.1.1-4 開発フィルターの内部構造 (開始時イメージ)

c. 検討項目と目標

検討項目は 2 項目である。

(1) 有機物除去用フィルター

有機物の中でもっとも除去が難しいとされる尿素を評価対象物質として取り扱い、フィルター出口濃度で TOC (全有機炭素) 濃度 0.1 ppb 以下を達成する素材の探索、超極細繊維化、およびフィルターモジュール化とそれを用いた評価確認により開発を実施した。

なお、中間評価時点でフィルター単独での達成を難しいと判断し、前処理としての装置システムによる除去と超極細フィルターでの除去の組み合わせで目標水質を達成することを目標とした。

(2) 金属類除去用フィルター

カルシウム (Ca)、鉄 (Fe)、ナトリウム (Na) 等の金属類を評価対象物質として取り扱い、フィルター出口濃度で 0.01 ppt 以下を達成する素材の探索、超極細繊維化、およ

びフィルターモジュール化とそれを用いた評価により開発を実施した。

d. 目標の設定根拠

表 2.4.1.1-5 に目標設定の根拠、および、開発目標のレベルのまとめを示す。

(1)有機物除去用フィルター

競合の最先端技術は 1 ppb までを達成するものであり、開発目標とする 0.1 ppb 達成は世界初を狙ったものである。

(2)金属類除去用フィルター

イオン交換樹脂を使った超超純水製造も 0.05 ppt を達成できるようになっている。開発目標とする 0.01 ppt は水質としては世界最高水準であり、また、競合技術がイオン交換樹脂や UF フィルター等の複数の大型装置を組み合わせるの技術に対して、フィルターのみで達成することを目指している点では、競合技術に対してコスト的にかなり優位にたつことができる技術である。

また、開発するイオン除去フィルターの寿命は、競合技術の最高品で 3 か月間に対して開発技術は 1 年間と 4 倍を目標とした。

表 2.4.1.1-5 目標の設定根拠

項目		開発技術	従来技術・競合技術
有害物 除去性能	有機物除去	世界初 ・中間目標：1ppb ・最終目標：0.1ppb	紫外線分解+吸着除去法：1ppb (フィルター技術はない)
	金属除去	世界最高水準 ・中間目標：0.05ppt ・最終目標：0.01ppt	イオン交換樹脂： 0.05ppt イオンフィルター：0.1ppt以下
寿命	金属除去	世界最高水準 ・寿命1年	イオンフィルター： 3か月

e. 開発目標の達成度

表 2.4.1.1-6 に目標に対する研究開発成果と達成度を示す。有機物 (TOC) 用フィルター、金属用フィルター、ともに目標を達成した。

(1)有機物除去用フィルター

有機物として最も除去が難しい尿素を対象物質として、入口 1.5 ppm を出口 0.1 ppb とする (除去率として 99.9993 %に相当) システムを考案し、0.5 ppb の水質までを確認するとともに、システム最適化で 0.1 ppb 以下を達成できる見通しを得た。

表 2.4.1.1-6 目標に対する研究開発成果と達成度

目 標	研究開発成果	達成度
<p>(1) 超超純水製造 プロセスフィルターの開発</p> <p>TOC濃度で0.1 ppb以下、</p> <p>及び</p> <p>金属類を0.01 ppt以下を達成する。</p>	<p>TOC: 入口1.5 ppmを出口0.1 ppbとする(除去率として99.9993%に相当)システムを考案し、0.5 ppbの水質までを確認するとともに、システム最適化で0.1ppb以下を達成できる見通しを得た。</p> <p>金属: 入口1 pptを出口0.01 ppt以下とする(除去率として99 %以上に相当)、イオン交換能を有する超極細繊維を含むフィルタを開発し、試作品での性能を確認した。</p>	<p>達成</p>

(2)金属類除去用フィルター

入口 1 ppt を出口 0.01 ppt 以下とする（除去率として 99 %以上に相当）、イオン交換能を有する超極細繊維を含むフィルターを開発し、試作品での性能を確認した。

f. 研究開発スケジュール

研究開発スケジュールを図 2.4.1.1-7 に示す。

(1)有機物除去用フィルター

有機物除去を対象とするフィルター開発は他の方法でも除去が難しい有機物を対象物質とした吸着素材探索とその極細繊維化を検討したが、いくつか見つかった候補物質もその吸着能と目標との差、極細繊維化の難しさ、などからプロジェクト中間期において方針を変更し、前段での装置プロセスによる有機物分解と後段での超極細繊維フィルターによる除去、という組み合わせの検討を平成 21 年度から追加した。

(2)金属類除去用フィルター

ほぼ当初計画通りの開発を実施できたが、実用化に必要な大面積超極細繊維体の高速紡糸技術開発、および、そのための物性研究、および、紡糸試料を用いたモジュール製作とモジュールによる金属イオン除去性能確認に時間が計画よりかかり、当初計画では平成 22 年度からに計画していた商業化前段の試作品フィルターによる現場での長期評価開始が平成 23 年度以降にずれ込んだ。

g. 共通基盤技術開発との連携

本プロジェクトの特長である垂直－水平連携での研究開発として、「大型電界紡糸装置開発・繊維高速化技術の開発」を実施した大学および企業 A とプロジェクト開始初期から連携しての開発を進めてきた。

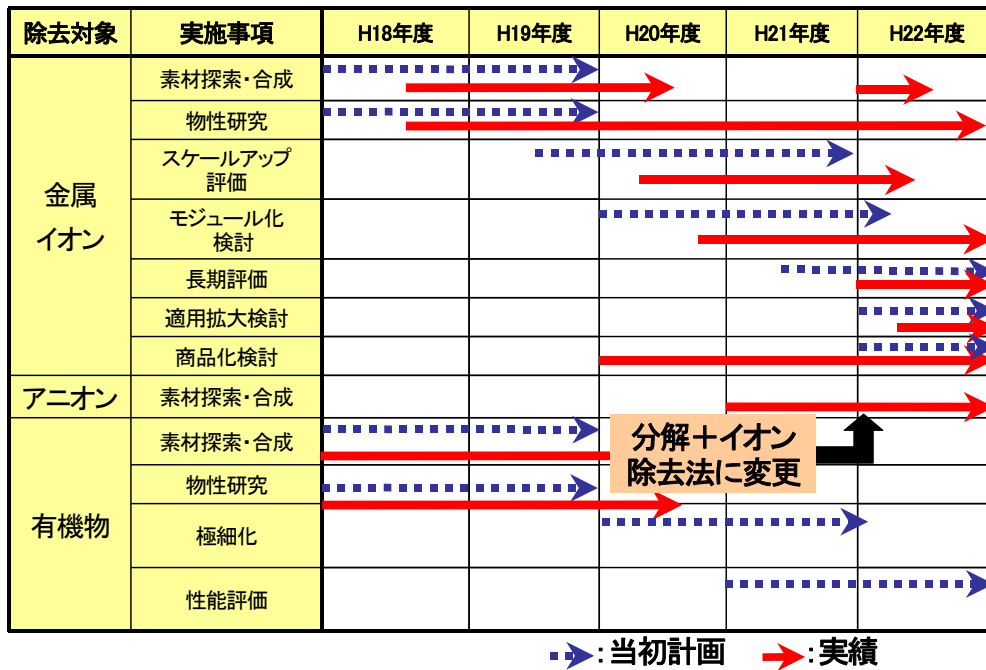


図 2.4.1.1-7 研究開発スケジュール

表 2.4.1.1-8 に共通基盤技術開発との連携の実績を示す。

大学および企業 A 設置の大型紡糸装置を使った実験、各種分析装置を活用した物性測定、および、頻繁な協議を行いながらの連携を実施した。

表 2.4.1.1-8 共通基盤技術開発との連携の実績

連携	期間：平成18年6月～平成23年3月
〈進捗協議〉	
大学・企業A・ 企業F	12回
大学・企業F	21回
企業A・企業F	3回
〈実験回数〉	
大学	92回
企業A	4回

2. 4. 1. 2 検討内容

(非公開)

2. 4. 1. 3 成果の意義

(非公開)

2. 4. 1. 4 知的財産権の取得

開発に関わる特許出願を国内 20 件、そのうち 1 件を PCT 出願および台湾等への外国出願を実施した。

2. 4. 1. 5 成果の普及

開発したフィルター分野では、競合品がすでに存在すること、また、有害物質除去に関わる水処理企業、フィルター企業の競合が国内・国外ともに激しいことから、本開発品は上市の時期に对外発表を行う方針としており、学会発表、新聞発表は平成 23 年 4 月時点では未実施である。

2. 4. 2 超耐熱性無機フィルターの開発

2. 4. 2. 1 計画、目標

[背景]

近年、社会の関心が、省エネルギー化、環境問題に集められている中で、フィルターに対して、さらなる高捕集効率化かつ低圧力損失化が求められている。中でも従来技術では困難とされた焼却炉、オーブン等の超高温条件下での塵埃除去の要求が高い。

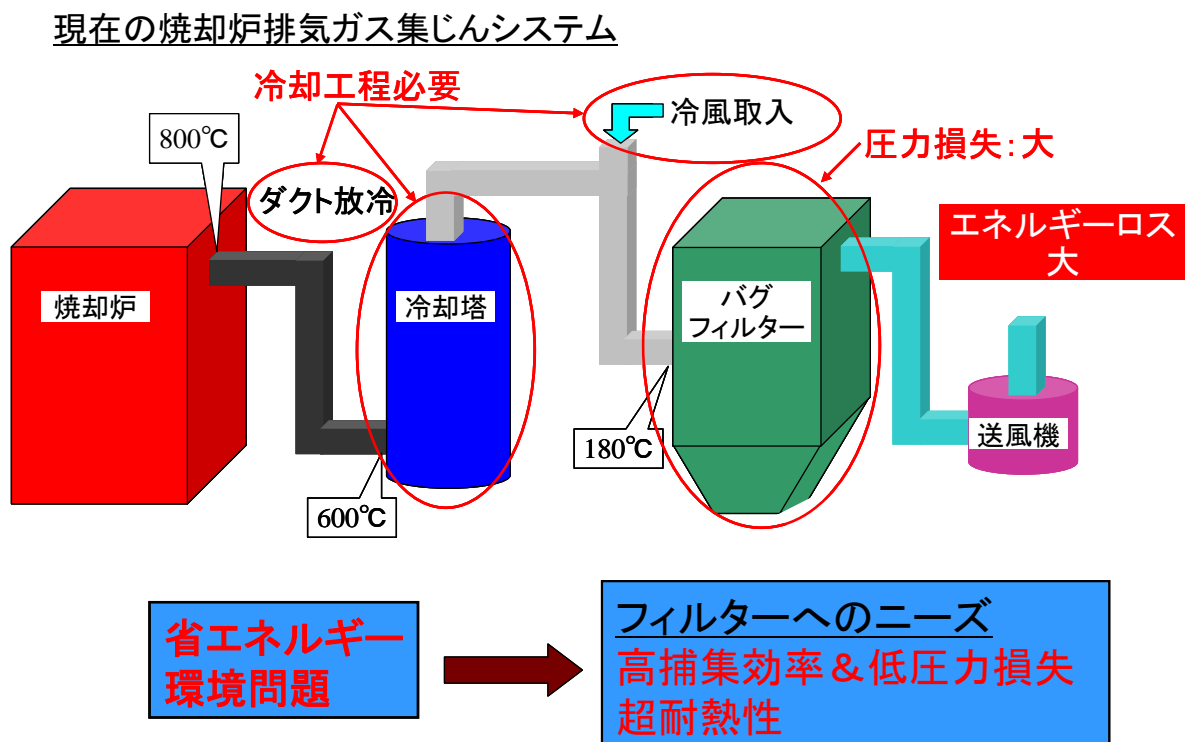


図 2. 4. 2. 1-1 本開発における技術的背景

これらの要求に応えるべく図 2.4.2.1-2 に示すごとく、共通基盤技術開発における大型電界紡糸装置開発、繊維高機能化技術開発を応用し、ナノサイズ効果を活かした実用化技術開発を行い、高性能、高機能フィルター用部材を開発する。

ハイブリッド型垂直－水平連携プロジェクト

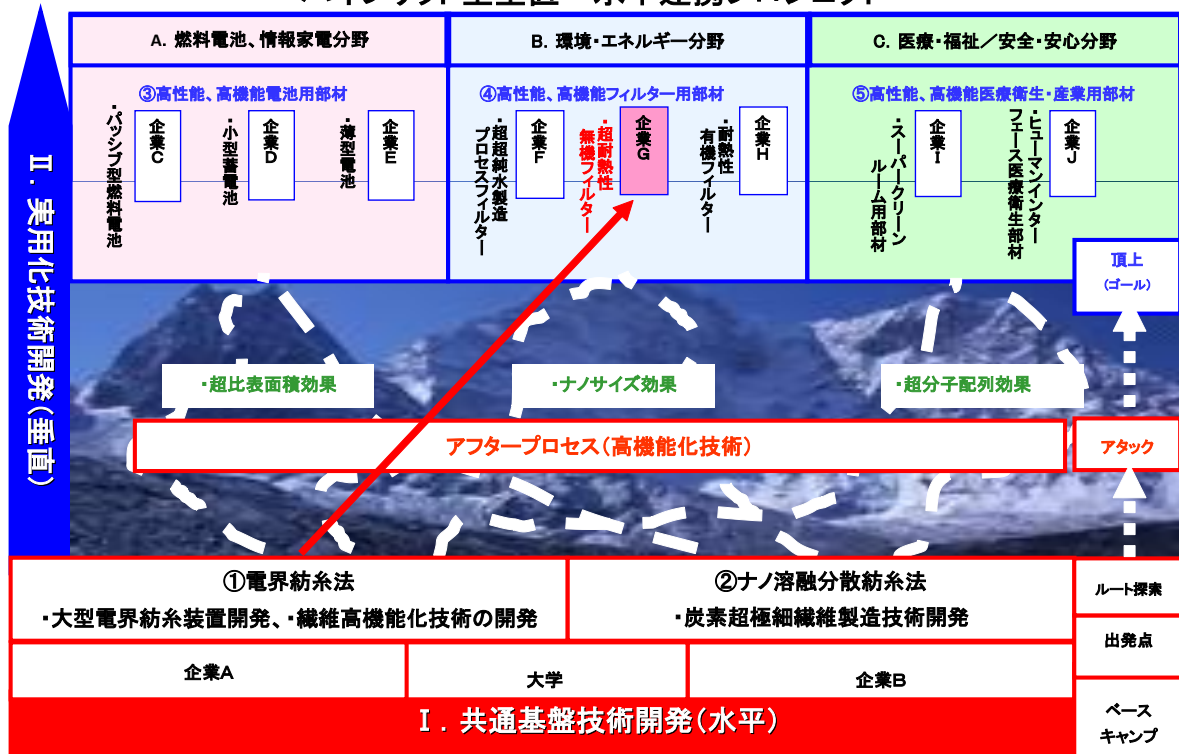


図 2.4.2.1-2 共通基盤技術開発と実用化技術開発の連携図

[技術課題]

超耐熱性無機フィルターを開発するにあたり、表 2.4.2.1-1 に示す開発テーマ及び技術課題を挙げ、取り組むこととした。

表 2.4.2.1-1 開発テーマと技術課題

開発テーマ	技術課題
無機超極細繊維製造技術	無機超極細繊維紡糸条件の確立
	無機超極細繊維コンポジット技術確立
	ろ材構成の最適化
超耐熱性フィルター製造技術	無機超極細繊維フィルター基本性能評価
	フィルターユニット製造技術

[検討項目とその説明]

上記、表 2.4.2.1-1 に記した技術課題を解決する為の検討課題及びその手段を表 2.4.2.1-2 に示す。また、検討を実施していくにあたっての役割分担を図 2.4.2.1-3 に示す。

表 2.4.2.1-2

課題	手段	担当
無機超極細繊維紡糸条件の確立	電界紡糸技術による無機超極細繊維の作成条件を検討し、安定した、無機超極細繊維作成条件を確立する。また、様々な無機化合物について無機超極細繊維の作成条件を検討する。	帝人
無機超極細繊維コンポジット技術開発	無機超極細繊維と保護基材とを複合化する技術を開発する。	帝人
ろ材構成の最適化	無機超極細繊維と保護基材との複合体構成を最適化する。	帝人 日本エアー・フィルター
無機超極細繊維フィルター基本性能評価	今までの経験や、JIS 等の規格に準じた方法により、 $0.1 \mu\text{m}$ 以上の粒子を測定可能な測定機器を用いて、基本性能（初期圧力損失、初期粒径別捕集率等）を評価し、フィルターとして使用可能となる無機超極細繊維フィルターを検証する。	日本エアー・フィルター
フィルターユニット製造技術	無機超極細繊維フィルターの素材特性を把握し、フィルター形状、加工方法等の製造技術を検討し、確立する。	日本エアー・フィルター

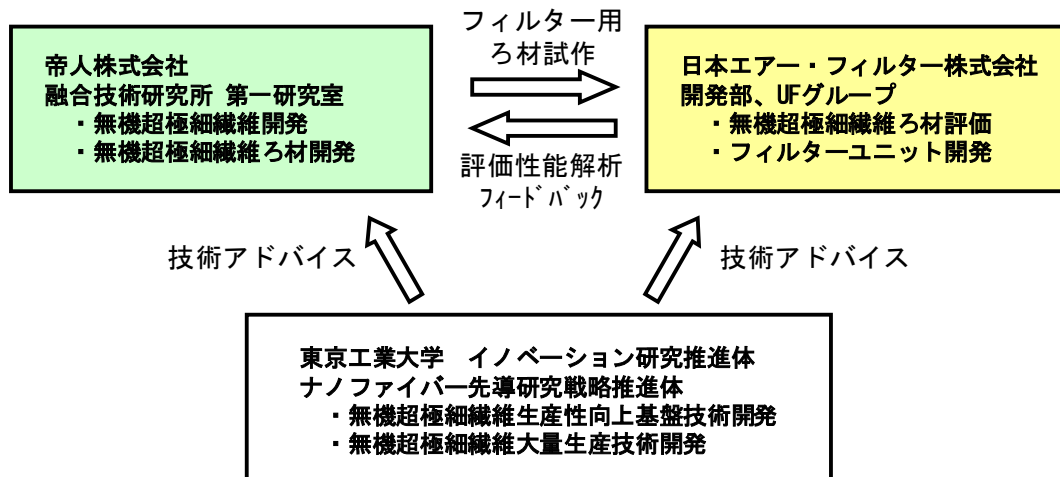


図 2.4.2.1-3 役割分担（グループ内体制図）

[成果のまとめ]

表 2.4.2.1-3

検討課題	主要な研究内容	顕著な成果
④-(2)-1 無機超極細繊維紡糸条件の確立	各種組成による電界紡糸条件の検討 基盤技術活用による生産性向上	繊維径 500 nm 以下、耐熱温度 1000℃以上で、柔軟性を損なわない無機超極細繊維を従来より 100 倍以上の速度で生産できることを確認した。
④-(2)-2 無機超極細繊維コンポジット技術開発	シート化技術の開発	無機超極細繊維と無機繊維の混合抄紙により、低圧力損失と取扱性確保の両立を確認した。
④-(2)-3 ろ材構成の最適化	保護基材との複合化、最適化	保護基材の選定を行い、耐熱性を持つ基材を使用して無機超極細繊維のみで抄紙できることを確認した。
④-(2)-4 無機超極細繊維フィルター基本性能評価	基本性能評価による無機超極細繊維目付量の把握	無機超極細繊維目付量と粒子捕集効率の関係を把握し、目標値を満足しうる性能を発揮できる目付量を確認した。
④-(2)-5 フィルターユニット製造技術	フィルター形状の検討、性能評価による検証	フィルターユニットを製作して性能評価し、最終目標値を満足しうる性能を発揮できることを確認した。

[目標値とその妥当性]

表 2.4.2.1-4

検討項目	中間目標	最終目標	目標値の妥当性
<u>捕集効率</u> 0.1 μm 粒子の何%を捕集できるか。	90 % (at 0.1 μm)	90 % (at 0.1 μm)	焼却炉排気ガス処理の基準値クリア
<u>初期圧力損失</u> フィルターとしての使用開始時、フィルター入り口と出口の風圧の差	180 Pa	120 Pa	既存の水準では、耐熱性を有し、0.1 μm 粒子が捕捉可能なフィルターでは、初期圧力損失が 250 Pa である。上記目標の圧力損失を達成する為には、フィルターに用いる無機繊維の繊維径を微細かつ柔軟性を持たせる事が必要である。そこで、左記目標の無機超極細繊維を開発する。この無機超極細繊維により左記目標が達成されると、初期圧力損失が現状対比半減でき、使用電力量が約 40 %削減できる。
<u>耐熱性</u> フィルターろ材が形態を維持できる最高温度	800℃	1000℃	焼却炉排気ガスの冷却工程不要
<u>超極細繊維繊維径</u> フィルターろ材を構成する超極細繊維の平均繊維径	< 500 nm	< 500 nm	500 nm 以下であるとサブミクロン粒子の捕捉が可能

[最終目標に対する達成度]

表 2.4.2.1-5

検討項目	最終目標	達成値	達成度	内容
捕集効率(0.1 μ m 粒子)	> 90 %	> 99 %	◎	保護基材を無機繊維不織布に変更し、無機超極細繊維の目付量を最適化して、目標値を達成することができた。
初期圧力損失	< 120 Pa	< 100 Pa	◎	無機超極細繊維の微細化を検討し、300 nm～100 nm とすることに成功した。この無機超極細繊維で抄紙シートを作製し、最終目標値を満足していることを確認した。
耐熱性	1000℃	1000℃	◎	室温及び 1000℃加熱後の性能差を確認し、1000℃においても捕集効率目標値を維持できる無機超極細繊維の目付量を見出した。
超極細繊維繊維径	< 500 nm	< 300 nm	◎	無機超極細繊維の微細化を検討し、300 nm～100 nm とすることに成功した。

[実用化の見通し]

今回開発したセラミック系無機材料からなる超極細繊維作成技術を用いることで、超耐熱性フィルターとして使用可能な無機超極細繊維を生産することが可能となった。これにより、従来は存在しなかった、超耐熱性、高い捕集効率、低圧力損失を兼ね備えたフィルターが完成した。この開発技術を実用化するためには、現在使用されている空気清浄装置に設置可能となるようなフィルター形状のフレキシブル性を実現し、また集塵装置として一般的なパルスエアによる捕集粉じんの払い落とし機能の付加が必要となってくる。これらの課題と解決ステップのイメージについて図 2.4.2.1-4 に示す。

本研究の無機超極細繊維フィルターは柔軟性を有しているが、有機繊維で行われている一般的な加工機械ではプリーツ加工を施すことが出来なかった。この点については、セラミック超極細繊維に適した構造（大型化やプリーツ構造の最適化）により解決できる。また、払い落とし機能付加については現在集塵用フィルターに用いられている剥離性の高い素材との組み合わせ加工や、超極細繊維の固定化技術、強度維持基材によるサンドイッチ構造を用いた繊維保護技術を応用することにより実用化できる。

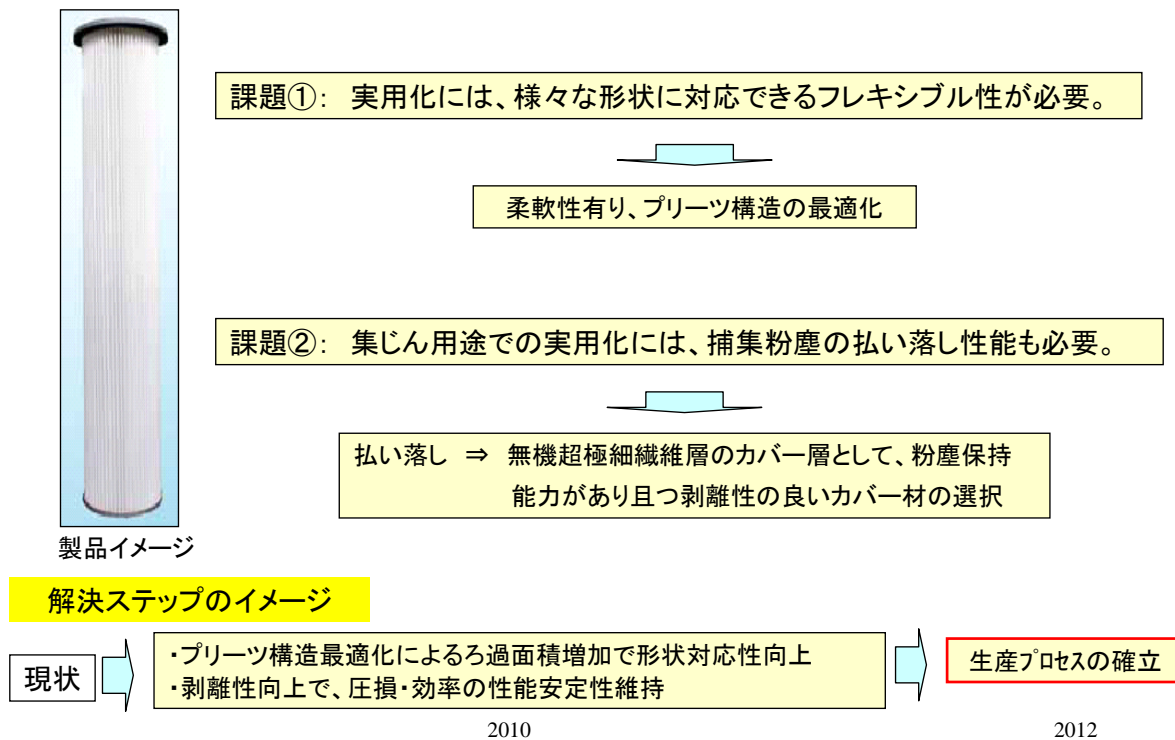


図 2.4.2.1-4 実用化までの課題と解決ステップ

2. 4. 2. 2 成果、解決方法

[研究成果]

様々な組成の無機化合物について超極細繊維が得られる条件を見出すとともに、1000°C以上の温度でも柔軟性が損なわれない無機超極細繊維を開発した。また得られた無機超極細繊維からフィルター用ろ材を試作し、既存のフィルターとの性能比較を実施した。

この結果、無機超極細繊維の生産性を従来の100倍以上に向上させることが出来た。また、無機超極細繊維と無機繊維を混合してシート化することにより、低圧力損失と取扱性を両立できることを確認した。さらに、無機超極細繊維からなる、異なる目付量のフィルター用ろ材を試作・評価し、目付量の違いによる性能を把握すると共に、中間目標値を満足しうる目付量のフィルター用ろ材について、製作方法の目処を得た。

2. 4. 2. 2-1 無機超極細繊維作製技術開発

無機超極細繊維ろ材は、電界紡糸により無機前駆体超極細繊維を作製した後、これを焼成して無機超極細繊維を作製し、更にこれを抄紙することでシート化して作製する。

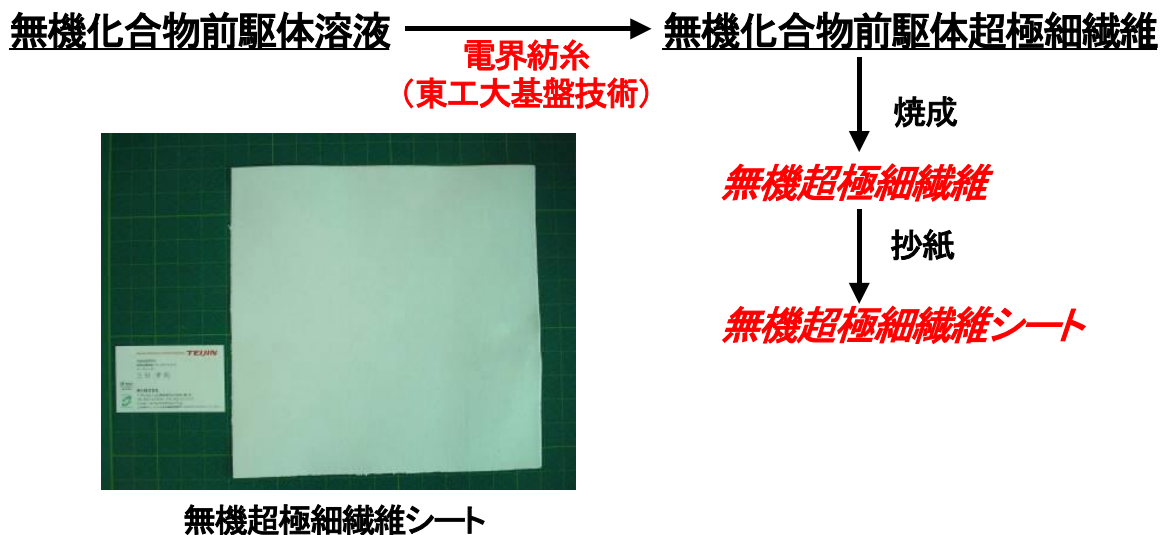


図 2.4.2.2-1 無機超極細繊維シート作製スキーム

その結果、繊維径が 500nm 以下であり、1000℃以上の温度でも柔軟性が損なわれない、無機超極細繊維を作製することに成功した。(国内特許 1 件、国際特許 1 件出願)

2. 4. 2. 2-2 無機超極細繊維シート化技術開発

無機超極細繊維を用いたフィルターで圧力損失を小さくするためには、無機超極細繊維の目付量を小さくする必要がある。しかしながら、目付量を小さくすると取扱性が悪くなる。そこで、無機超極細繊維と無機繊維を混合してシート化することにより、低圧力損失と取扱性を両立する方法を検討した。繊維径 500 nm 以下の無機超極細繊維と繊維径数 μm の無機繊維を混合して抄紙することにより、低圧力損失と取扱性を両立できることが確認された。(国内特許 1 件出願)

[最終目標に向けての課題と解決策]

2. 4. 2. 2-3 フィルターユニットの作製

無機超極細繊維を用いて、フィルターユニットの試作を行った。圧力損失を低減させるには可能な限りろ材面積を増やしてろ過風速を下げる必要があるため、プリーツ構造を検討した。その結果、無機超極細繊維では折り曲げ時に繊維を損傷してしまうおそれがあるため、折り曲げを伴わないパネル構造とした。

2. 4. 2. 2-4 フィルターユニットのフィルター性能評価

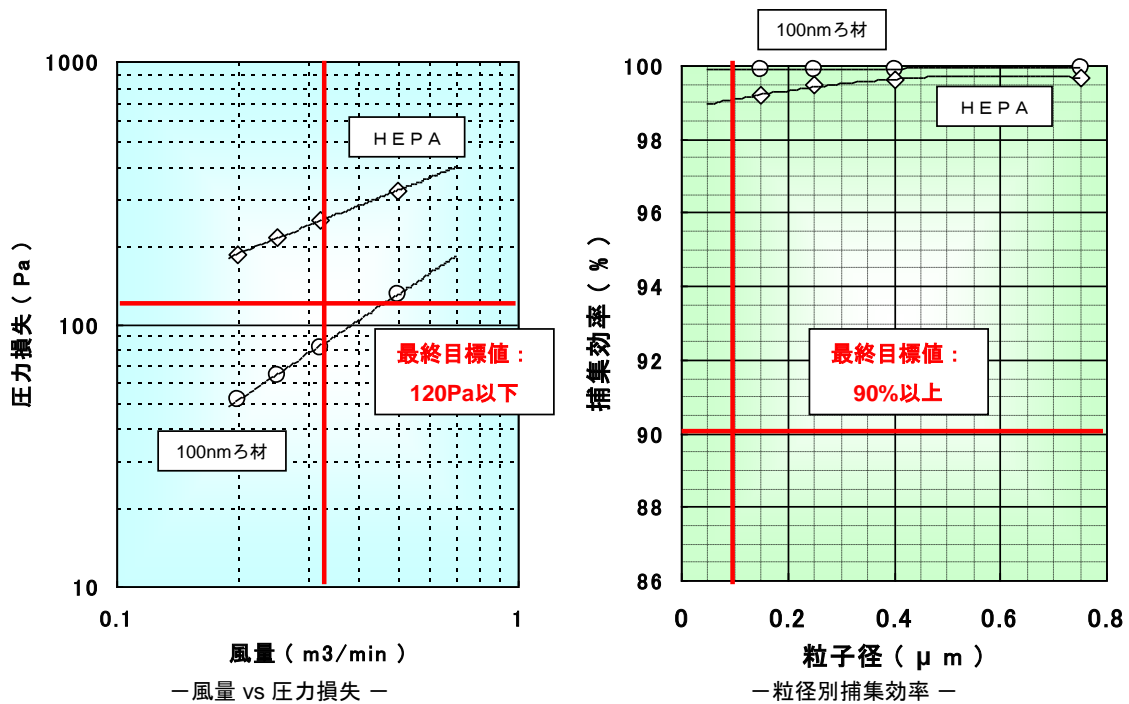


図 2.4.2.2-2 フィルターユニットでの性能評価結果

従来のガラス繊維製 HEPA ろ材の圧力損失 250 Pa (風量 0.32 m³/min) に対して、無機超極細繊維フィルターでは大幅に低く、最終目標値を満足できた。捕集効率も 0.1 μm で 90% 以上であり最終目標値を満足できるものが完成した。

[成果の意義]

本事業による開発品は世界最高水準の耐熱性を有し、競合技術への優位性が大きいことから、多種グレードのフィルターへの展開が可能であり、また新市場創出効果も大きい。(図 2.4.2.2-3)

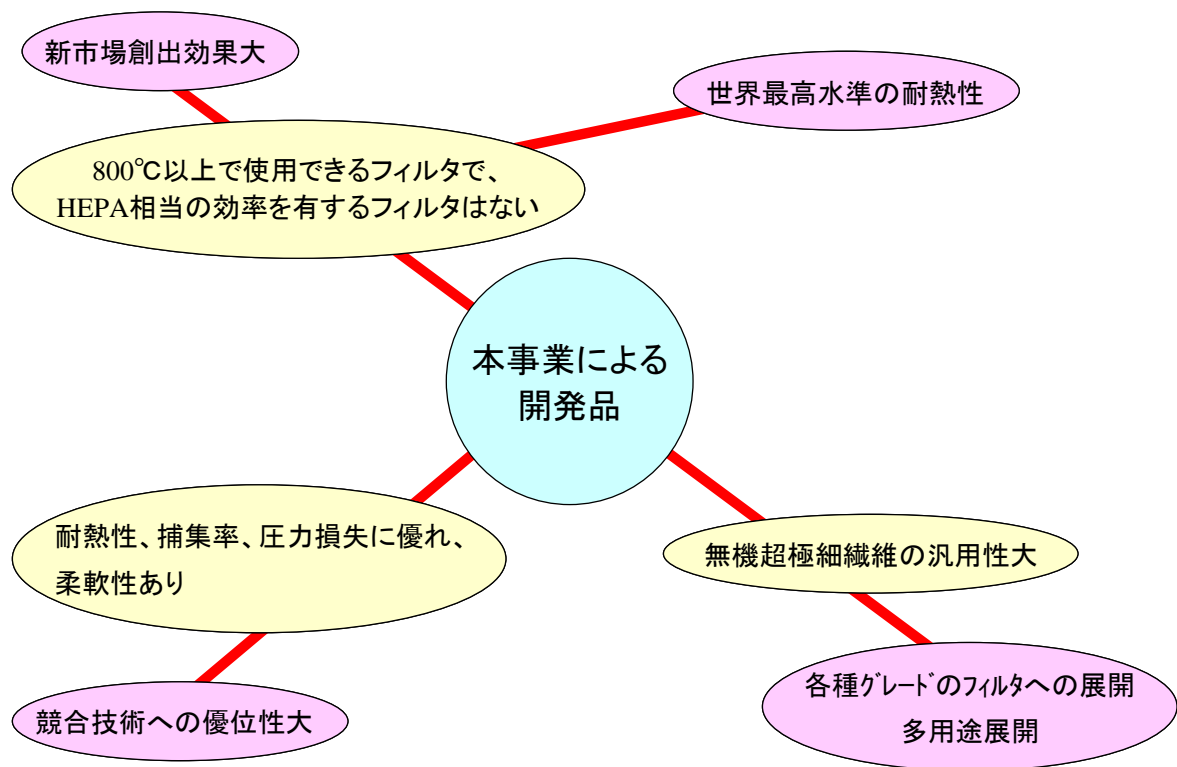


図 2.4.2.2-3 成果の意義

[成果の発表]

無機超極細繊維、耐熱性と柔軟性を兼ね備えた超極細繊維、取扱性と低圧力損失を兼ね備えたシートに関して、特許出願を行った。

また、nano tech（国際ナノテクノロジー総合展・技術会議）において成果物サンプルを出展し、成果について発信している。

表 2.4.2.2-1 出願特許リスト

名称	出願番号	発明者
セラミック繊維およびセラミック繊維の製造方法	特願 2006-351765	三好孝則、小村伸弥、佐藤友祐
無機繊維およびその製造方法	特願 2008-197746	天満美和、三好孝則
無機繊維およびその製造方法	特願 2009-024805	天満美和、三好孝則
ショットを含まない無機繊維及びその製造方法	特願 2009-035017	天満美和、三好孝則
無機繊維およびその製造方法	特願 2009-046004	天満美和、三好孝則
セラミック繊維およびセラミック繊維の製造方法	PCT/JP2007/074391	三好孝則、小村伸弥、佐藤友祐
セラミック繊維およびセラミック繊維の製造方法	特願 2008-551050	三好孝則、小村伸弥、佐藤友祐
セラミック繊維およびセラミック繊維の製造方法	中国特願 200780048437.0	三好孝則、小村伸弥、佐藤友祐
セラミック繊維およびセラミック繊維の製造方法	欧州特願 07850861.1	三好孝則、小村伸弥、佐藤友祐
セラミック繊維およびセラミック繊維の製造方法	韓国特願 2009-7013218	三好孝則、小村伸弥、佐藤友祐
セラミック繊維およびセラミック繊維の製造方法	米国特願 12/517137	三好孝則、小村伸弥、佐藤友祐
不織布	PCT/JP2008/050851	三好孝則、小村伸弥
不織布	特願 2008-555080	三好孝則、小村伸弥

2. 4. 3 耐熱性有機フィルターの開発

2. 4. 3. 1 計画、目標

[背景]

近年、省エネルギー、環境問題に関心が高まる中、フィルター分野においては、高捕集効率かつ低圧力損失の部材、また環境に配慮した廃棄処理方法が求められている。表 2.4.3.1-1 に示すように、これまで、微粒子の捕集には抄紙からなるガラス繊維ろ材のフィルターが適用されてきたが、圧力損失が高いため、フィルターに流体を通過させてる過する場合には、エネルギーを多く消費している。またガラス繊維は焼却処理が一般的には困難であり、多くが産業廃棄物として埋め立て処理されているため、場所確保の困難、自然環境に及ぼす影響等が取りざたされている。一方、合成繊維によるフィルターろ材の開発も進められているが、現状では合成繊維では微細繊維化が難しく、微粒子の高捕集効率化を実現するためには厚みのあるフィルターろ材を作成する必要がある、軽量、コンパクト化は困難である。また、焼却炉などの耐熱性を要求される高温環境下における使用では、フィルター使用可能温度まで流体を冷却する必要があり、設備が大きくなるばかりでなく、エネルギーの消費量が多くなる。したがって、合成繊維からなるフィルターで、高捕集効率と省エネルギーの両方を同時には達成出来ていない。

高捕集効率と低圧力損失を同時に満足するために、直径がナノメートルオーダーである繊維を用いたフィルターの開発が検討されている。直径がナノメートルオーダーの繊維からなるろ材では、その形状から、スリップフローによる低圧力損失化や、サブミクロンオーダーの粒子の高捕集効率を達成することができる。したがって、従来技術では成しえなかった高捕集効率かつ低圧力損失のろ材開発が可能となる。しかしながら、これらの繊維は、熱可塑性ポリマーで構成されており、耐熱性が不十分であるため、TGA が 400℃以上を満足するような耐熱性に優れたフィルターは開発されていない。

また、現在 HEPA、ULPA 用の素材として使用されているガラス繊維は、耐熱性および捕集効率の点では優れているが、前述のように、圧力損失が高く、廃棄処理の際に環境への負荷が高いといった問題がある。以上のように、捕集効率、圧力損失、耐熱性、環境対応といった全てを満足する高性能フィルターは存在しない。

これに対して、帝人テクノプロダクツ株式会社の所有するアラミド繊維は、耐熱性、耐薬品性に優れており、様々な用途において使用実績のある有機高分子である。本事業においては、アラミド繊維の超極細繊維成形技術の開発ならびに新規技術の付与により、従来フィルター性能を飛躍的に向上させ、例えば、常用 200℃の使用に耐えうる、半導体の乾燥炉排ガス処理のような用途にも展開できる、耐熱性に優れた有機フィルターの開発を目標とする。

本開発では、表 2.4.3.1-2 に示すように、平成 20 年度（中間目標）において、0.1 μm 粒子が 90 % 以上捕集可能な初期圧力損失が 180 Pa であり、耐熱性 300℃を達成し、平成 22 年度（最終目標）において、0.1 μm 粒子が 99 % 以上捕集可能な初期圧力損失が 120 Pa であり、耐熱性 400℃を達成するフィルターの開発を目標としている。

また、本開発は、先端機能発現型新構造繊維部材基盤技術の開発プロジェクトの一部であり、東京工業大学およびパナソニックファクトリーソリューションズ、帝人が開発を行う、共通基盤技術（水平）を利用した、実用化技術開発（垂直）における、環境・エネルギー

ギー分野ー高機能・高性能フィルター用部材ー耐熱有機フィルターに位置する。本内容の
 まとめを図 2.4.3.1-1 に示す。

表 2.4.3.1-1 対象と技術アプローチ

対象	従来技術	問題点	本事業の 技術的アプローチ	特徴
・ガラス繊維を用いたろ材	・抄紙	・高圧力損失 ・埋立廃棄 ・繊維再飛散	電界紡糸法により成形された、耐熱有機超極細繊維の利用	・高耐熱性 ・省エネルギー 低圧力損失 軽量コンパクト化
・汎用合成高分子を用いたろ材	・スパンレース ・メルトブロー	・低捕集効率 ・耐熱性		・高捕集効率 ・環境配慮 燃焼による廃棄可

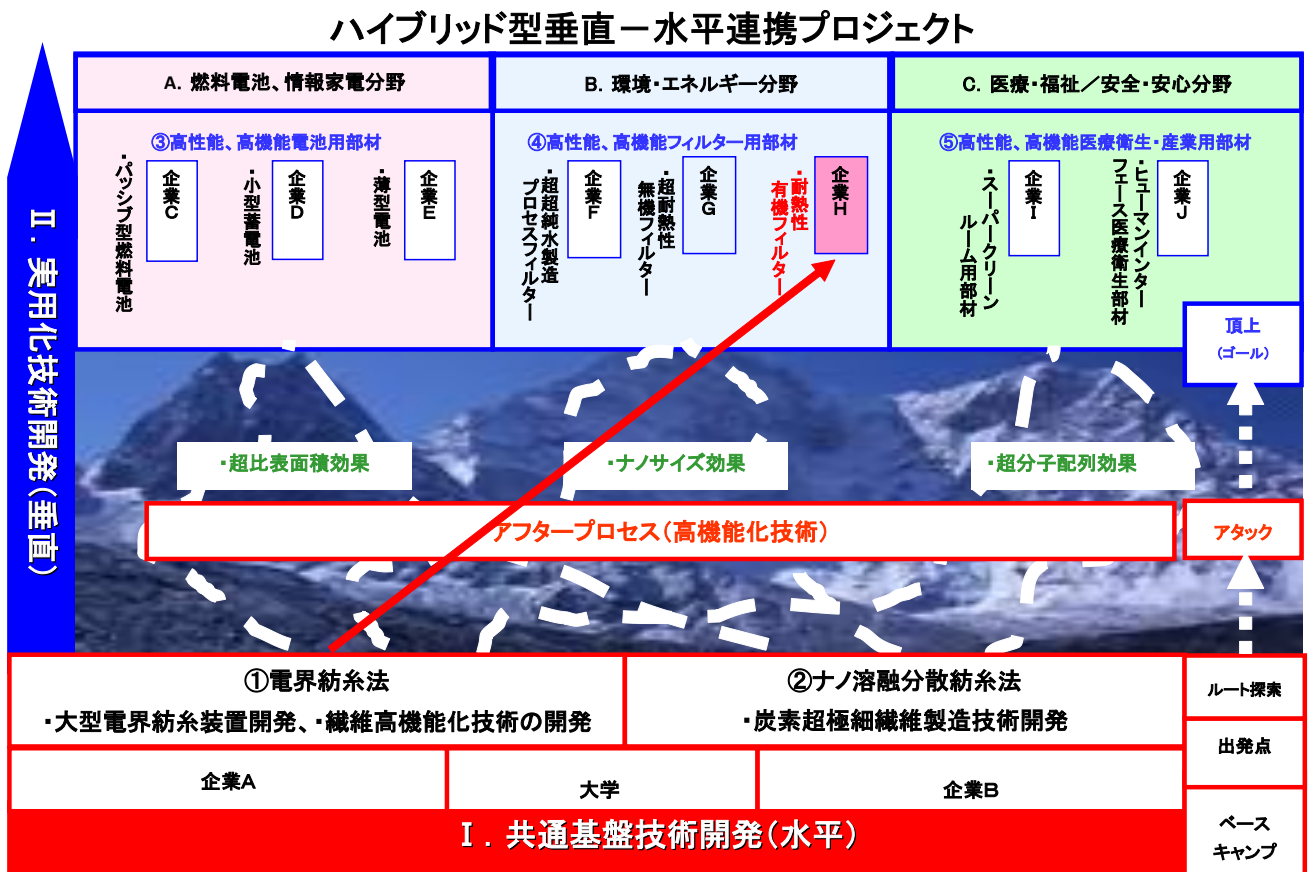


図 2.4.3.1-1 本プロジェクトにおける垂直水平連携図

表 2.4.3.1-2 開発目標

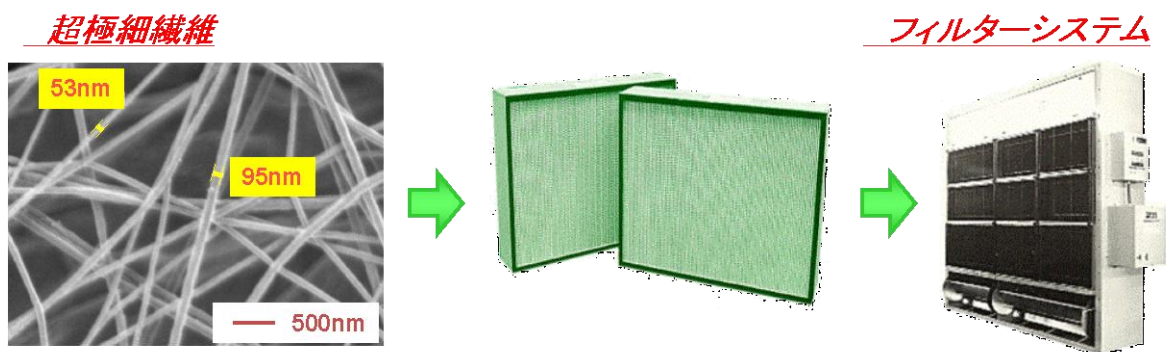
項目	中間目標 (平成 20 年度)	最終目標 (平成 22 年度)
超極細繊維	直径 100 nm 以下	直径 100 nm 以下
フィルター性能	捕集効率 0.1 μm 粒子 90 % 以上 初期圧力損失 180 Pa 以下	捕集効率 0.1 μm 粒子 99 % 以上 初期圧力損失 120 Pa 以下
耐熱性	300°C	400°C

[技術課題]

本プロジェクトでは、表 2.4.3.1-2 に示すように、繊維径が 100 nm 以下の超極細繊維を利用した 0.1 μm 粒子が 99 % 捕捉可能な、初期圧力損失が 120 Pa であり、耐熱性 400°C を達成する耐熱有機フィルターの開発を目標としているため、帝人テクノプロダクツ株式会社および日本エアール・フィルター株式会社では、表 2.4.3.1-3 に示すような開発項目および技術的課題を有する。

表 2.4.3.1-3 耐熱有機フィルター開発における技術課題

開発項目	技術課題
超極細繊維の成形	・基本紡糸条件の設定
有機耐熱フィルターの開発	・有機超極細繊維の物性評価 ・商業生産条件の確立 ・溶剤回収技術の確立 ・耐熱 HEPA フィルターの開発



・低圧力損失、高捕集効率、耐熱性を有するフィルターユニットの完成

* 生産技術・プロセスの確立

* システムとしての評価

図 2.4.3.1-2 本プロジェクトの目標

[検討項目とその説明]

また、本開発では、図 2.4.3.1-3 に示すような開発体制にて連携をとりながら耐熱有機フィルターの開発を実施する。

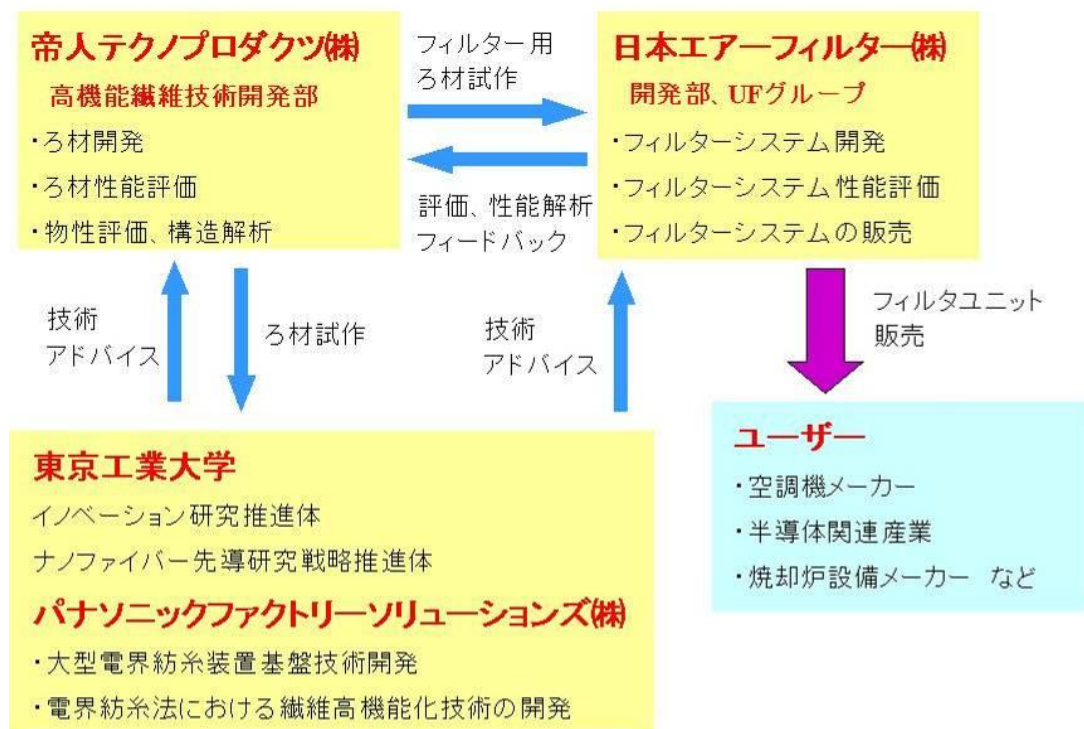


図 2.4.3.1-3 研究開発体制

[成果のまとめ]

本研究では、紡糸基本条件の設定、有機超極細繊維の物性評価、平板フィルターの製作・評価、基材との貼り合わせ試作・評価について研究を行い、一定の成果を得た。研究内容、成果について表 2.4.3.1-4 にまとめる。

表 2.4.3.1-4 成果のまとめ

開発項目	主要な研究内容	顕著な成果
④-(3)-1 紡糸基本条件の 設定	<ul style="list-style-type: none"> ・既設キャピラリー法において、各種紡糸条件の検討を実施した ・基盤技術装置にてテストを実施した 	<ul style="list-style-type: none"> ・溶液中のポリマー濃度に着目し、該濃度を調整することで、超極細繊維が安定的に積層する事を確認した ・既設キャピラリー法よりも生産性が高く、高粘度系アラミドポリマーにも適用可能な事を確認した
④-(3)-2 有機超極細繊維 の物性評価	<ul style="list-style-type: none"> ・レーザー顕微鏡および SEM、通気度計、フィルター評価装置にて積層状態ならびに繊維径を評価した ・超極細繊維の熱分析を実施した 	<ul style="list-style-type: none"> ・得られた結果を紡糸条件へフィードバックした。さらに、局所空調機等を使用し紡糸条件を調整した ・最終目標値である 400℃耐熱性は達成出来る事を確認した
④-(3)-3 商業生産条件の 確立	<ul style="list-style-type: none"> ・大型電界紡糸装置にて、高生産性及び紡糸安定性を両立すべく、設備仕様及び紡糸条件の検討を行った 	<ul style="list-style-type: none"> ・高生産性を維持しながら、安定して超極細アラミド繊維が得られる生産条件を確立した
④-(3)-4 溶剤回収条件の 確立	<ul style="list-style-type: none"> ・紡糸時に発生する低濃度の揮発溶剤を含む排気中からの溶剤回収技術調査を実施した 	<ul style="list-style-type: none"> ・有効な回収技術は無く、新技術の開発が必要である ・本開発は、本プロジェクトの趣旨に必ずしも合致しない為、本プロジェクト外で技術調査・検討を実施した
④-(3)-5 耐熱 HEPA フィ ルターの開発	<ul style="list-style-type: none"> ・アラミド超極細繊維使用試作平板ろ材の評価を実施した ・有機耐熱繊維を調査し、超極細繊維との接着性、強度、剛性を調査した ・フィルターユニットを試作して性能を評価した 	<ul style="list-style-type: none"> ・平板ろ材、フィルターユニットにおいて最終目標値を達成できることを確認した

[成果の意義]

本研究での市場創出効果としては、超極細繊維の利点である超比表面積効果や超微小サイズ効果、耐熱性効果を活かし、新たな技術領域開拓により焼却炉排気や原子炉関連施設、半導体関連産業、医薬品産業、食品工場などでの新市場の創出が期待できる。また、従来のフィルターシステムでは困難であった、焼却廃棄可能でかつ高捕集効率・低圧力損失が実現可能となり、競合技術と比較して高い優位性があることから、フィルター素材として世界最高水準に到達することが出来る。

[目標値とその妥当性]

本プロジェクトにおける中間目標および最終目標について表 2.4.3.1-5 にまとめる。最終目標は現状の技術と比較して大きな優位性を有しており、これらの目標を達成することで新たな市場の創出が可能となる。

表 2.4.3.1-5 目標値とその妥当性

検討項目	中間目標 (平成 20 年度)	最終目標 (平成 22 年度)	目標値の妥当性
超極細繊維の成形	直径 100 nm 以下	同左	従来の耐熱繊維であるガラス繊維の繊維径は最小で 300 nm 程度であり、目標値は、低圧損化が可能になる 100 nm 以下にした
フィルター性能	捕集効率 0.1 μm 粒子 90 %以上 初期圧力損失 180 Pa 以下	捕集効率 0.1 μm 粒子 99 %以上 初期圧力損失 120 Pa 以下	捕集が最も困難な 0.1 μm 粒子において、捕集効率は従来品と同等レベルとし、初期圧力損失を従来の約 250 Pa から 1/2 倍以下である 120 Pa を目標とした。これにより、動力コストを約 40 %削減可能と推定され、環境に優しい省エネ対応が可能となる
耐熱性	300℃	400℃	従来の合成繊維の耐熱性は 200℃程度であり、耐熱フィルターとして十分な需要が見込める 400℃とした

[最終目標に対する達成度]

最終目標ならびに達成度を表 2.4.3.1-6 に示す。

- パラアラミド超極細繊維の基本紡糸条件の検討を行い、ポリマー溶液、紡糸装置、紡糸条件を最適化することで、安定紡糸条件を見出した。本条件では平均 60 nm のパラアラミド超極細繊維を安定的に連続して紡糸することが可能であり、中間・最終目標である 100 nm 以下を達成できた。
- パラアラミド超極細繊維の熱分析を実施した結果、最終目標である耐熱性 400℃を達成した。
- パラアラミド超極細繊維の目付け量を変更し、フィルターろ材を作製した。超極細繊維を基材に積層後、やや太い超極細繊維を上から積層させることで超極細繊維層の強度が増し、これらを重ね合わせることで最終目標のフィルター性能(圧力損失 120 Pa 以下、0.1 μm 粒子捕集効率 99 %)を十分に達成可能なことが分かった。
- 上記のフィルターろ材を用いて、ユニットフィルターを製作した。超極細繊維層の損傷がないフィルター形状を検討し、ろ材以外の部分についても耐熱性素材を使用して

性能評価を行い、最終目標値を満足していることを確認した。

表 2.4.3.1-6 最終目標に対する達成度

検討項目	最終目標 (平成22年度)	到達値	達成 状況	今後の課題
超極細繊維 の成形	繊維径 100nm以下	繊維径 60nm	◎	長尺ろ材の開発
フィルター 性能	・捕集効率 0.1 μ m粒子を99%以上 ・初期圧力損失 120Pa以下	・捕集効率 ろ材: 99.99% ユニットフィルター: 99.8% ・初期圧力損失 ろ材: 100Pa ユニットフィルター: 120Pa	◎	ユニットフィルターでの 更なる性能向上を 検討
耐熱性	400 $^{\circ}$ C (重量減量率5%以下)	400 $^{\circ}$ C 重量減量率3%	◎	

[実用化の見通し]

本研究では、従来のガラス繊維や合成繊維では不可能であった、低圧力損失・高捕集効率を維持しつつ耐熱性 400 $^{\circ}$ Cを実現し、かつ焼却処理が可能な有機超極細繊維フィルターがラボスケールでの試作において実現できた。これを製品スケールまで拡大するためには、有機超極細繊維層が損傷して捕集効率が低下しないように、有機超極細繊維層に耐熱繊維によるカバー材をかぶせて保護する方法や、高温対応バインダ等を用いて有機超極細繊維層と基材との接着を強固にする方法などを検討し、性能を低下させずにユニット化できる方法を確立する。また、プリーツ加工の方法についても例えばろ材と接触しないようにして加工する方法や、プリーツ加工を用いないユニットフィルター形状等を確立することで実用化が可能になる。

なお、ユニットフィルター量産化に当たっては、有機超極細繊維を積層させたろ材の長尺化や、パネル構造等のフィルターアセンブリ工程の最適化などの対応が必要となってくる。実用化に向けての可能性を検証するため、これらについても検討していく。

2.4.3.2 成果、解決方法

[研究成果]

耐熱性有機超極細繊維を得る為に、キャピラリー方式にてパラアラミドポリマーの電解紡糸を検討した結果、図 2.4.3.2-1 に示すようなポリマー溶液、紡糸装置、紡糸条件の全てを最適化した条件において、綿状物質が発生せず、フィルム化が抑制され、パラアラミド超極細繊維を安定的に紡糸可能であることを見出した。

また、パラアラミド超極細繊維の生産性向上の為に、以上のキャピラリー方式の知見を基に、東工大の基盤技術として開発された超極細繊維紡糸技術を用いた大型電解紡糸設備にて検討を行った。その結果、本大型電解紡糸設備にて、安定的に紡糸でき、キャピラリー方式対比大幅に生産性向上可能となった。

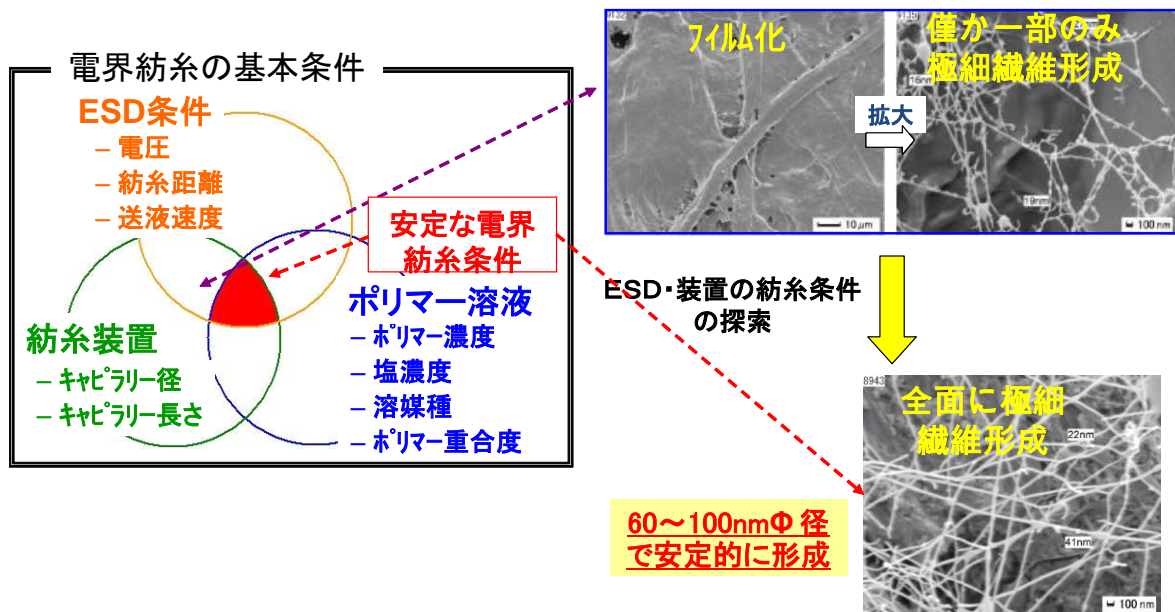


図 2.4.3.2-1 安定紡糸条件の探索

本研究の最終目的であるフィルターユニットとして完成させるため、その構造について検討を行った。フィルター製品は、フィルターろ材をプリーツ加工してユニットフィルター形状とすることで、処理可能風量・フィルター寿命などが大幅に改善できる。これまでの研究結果より、超極細繊維層の強度は非常に弱いことが明らかになっているので、フィルターユニットのプリーツ構造について超極細繊維層を損傷しないような方法を検討した。あらかじめ2枚重ねとした積層ろ材をパネルで挟み込んで固定し、ジグザグに配置してユニット化することで超極細繊維層の損傷を押さえる構造を考案した。

この構造により、超極細繊維積層時からの捕集効率低下を最小限に抑えることが可能となり、従来のガラス繊維 HEPA フィルターろ材で製作したフィルターユニットと比較して、大幅な低圧力損失化が実現できた。

[知的財産権等の取得及び標準化の取組]

フィルターろ材作製工程に関して、帝人テクノプロダクツ株式会社では表 2.4.3.2-1 に示すような特許をすでに出願しており、これらの知見を活かして超極細繊維の成形および基材上への均一積層、ろ材折畳み工程を考慮したハンドリング特性の向上を行った。

表 2.4.3.2-1 帝人テクノプロダクツ株式会社の超極細繊維関連特許

特許	件数	代表的な特許
超極細繊維への機能付与	1	・有害化学物質を吸着分解する繊維構造体(発明者:岩重安泰、吉田誠、出願人:帝人テクノプロダクツ株式会社、特開 2005-060904)
超極細繊維の加工技術	5	・複合繊維構造体(発明者:岩重安泰、吉田誠、出願人:帝人テクノプロダクツ株式会社、特開 2005-271511)
超極細繊維フィルター	1	・高捕集効率と低圧力損失とを兼ね備えたフィルター(発明者:嘉数あや、出願人:帝人テクノプロダクツ株式会社、特願 2005-110852)

□フィルターのユニット化工程

- ユニット化に際するフィルターろ材の低圧力損失化
- フィルターユニットの耐熱化

超極細繊維からなるフィルターろ材は従来のろ材とは構成が異なるため、ユニット化の加工も最適化が必要となる。フィルターユニットに関して日本エアー・フィルター株式会社では、表 2.4.3.2-2 に示すような生産技術特許を出願済である。この技術を活かしてフィルターユニット化の検討を行い、超極細繊維に適した生産設備への改良やフィルターの耐熱化を進め、新技術としてパネル構造でのフィルターユニットについて帝人テクノプロダクツ株式会社、東京工業大学と共同で特許出願を行った。

表 2.4.3.2-2 日本エアー・フィルター株式会社のフィルターユニット関連特許

特許	件数	代表的な特許
高温に耐えうるバインダを含めた製作、素材技術	1	・空気清浄用フィルタ[共願](発明者:岡本正行、小牧宗太、出願人:日本エアー・フィルター株式会社、特開 2005-138078)
低圧力損失に加工できる生産装置に関する技術	1	・フィルタエレメントの製造装置(発明者:志摩亨、青木照雄、出願人:日本エアー・フィルター株式会社、特開 2003-265910)
超極細繊維に適したフィルターユニット構造	1	・エアフィルタ装置(発明者:下田達弥、野地直樹、岡本正行、奥山一博、伊澤一、皆川美江、志摩亨、山口貴義、出願人:日本エアー・フィルター株式会社、帝人テクノプロダクツ株式会社、東京工業大学、特願 2011-030164)

[成果普及]

本開発の成果物である耐熱有機フィルターについては、日本エアー・フィルター株式会社にてガラス繊維の耐熱フィルターを取り扱っており、各顧客が要求するフィルター性能および耐熱性等の市場情報はすでに把握している。本開発品の耐熱有機フィルターは既存

品より圧力損失、捕集効率の面で明確な優位性を有しており、容易に既存の耐熱フィルター代替となりうる。また、本開発品は高捕集効率と低圧力損失の面で非耐熱領域における既存フィルターに対しても優位性を有する。したがって、汎用分野までの代替も可能であり、大きな市場規模を有している。