

From Super Growth to DWNT forests, CNT solids, Flexible Transparent CNT films and Super-Capacitors and Much More

**NT06
(2006.6.19)**

**Kenji Hata
AIST: Research Center for Advanced
Carbon Materials Japan**



Outline

 -Making CNTs

 -Characterization

 -Application

 + NEXT Seeds

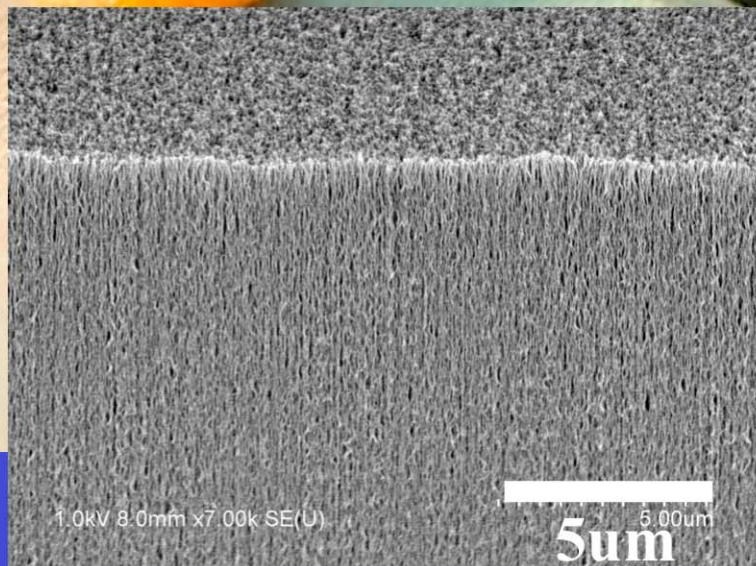
Vertical Standing SWNTs

Growth Efficiency

**Vertical Aligned SWNT forest
Height 2.5mm in 10 mins**

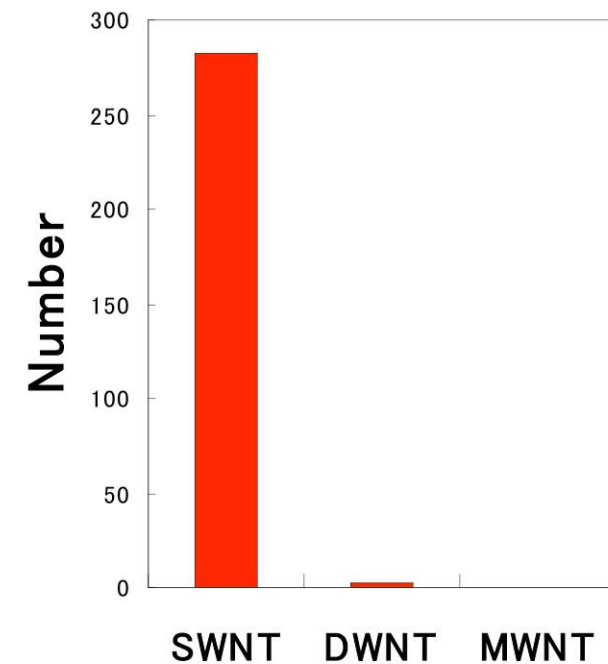
Carbon Source : C_2H_4
Growth Temperature 750C
Catalyst Fe 1nm

2.5 mm
10 min.



K. Hata, et.al., Science 306, 1241(2004)

TEM image of SWNT Forest

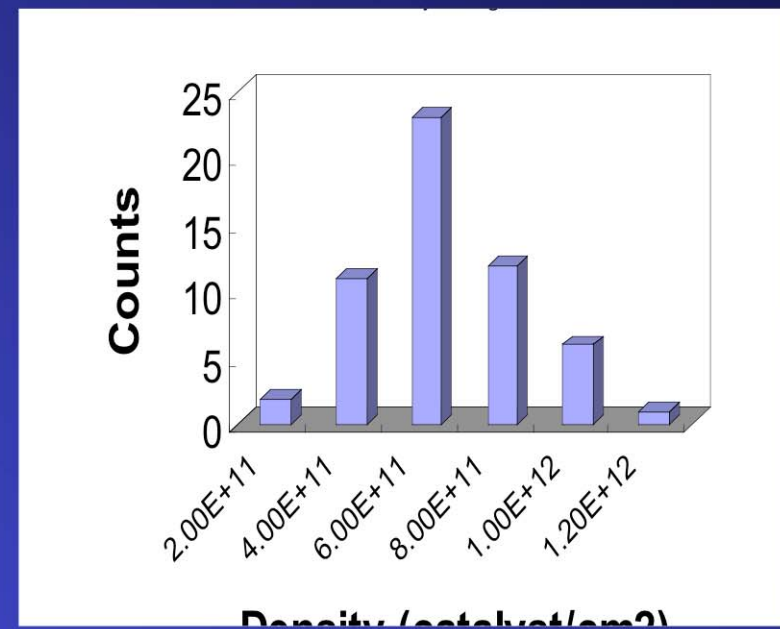
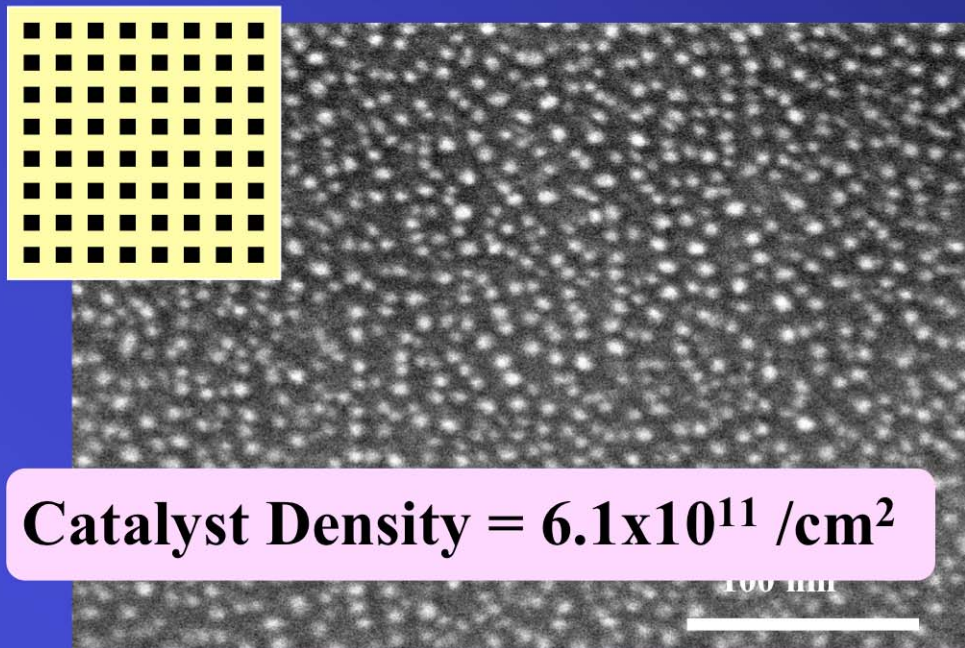


SWNT = 99.5%

50 nm

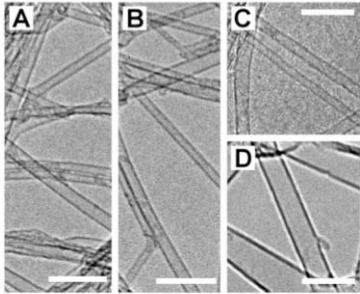
Catalyst Activity

$$\text{Catalyst Activity} = \frac{\text{SWNT Density [tubes/area]}}{\text{Catalyst Density [catalyst/area]}} \times 100 = \underline{\underline{84\%}}$$

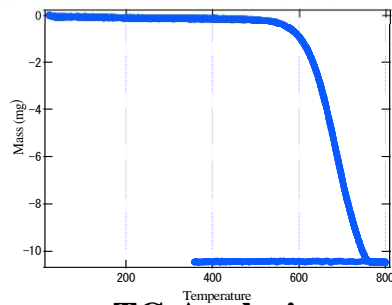


Catalyst Activity of 100% Now Close

Extremely Pure SWNTs



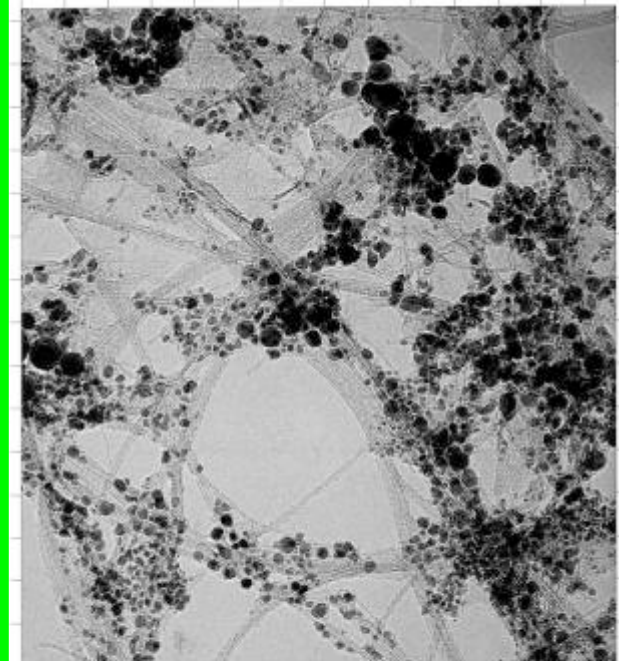
Scale A,B = 10 nm, C,D = 5 nm



TG Analysis

→ Shows High Purity

No Catalysts Observed



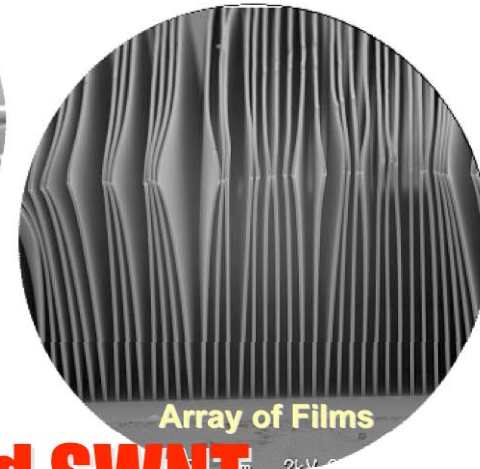
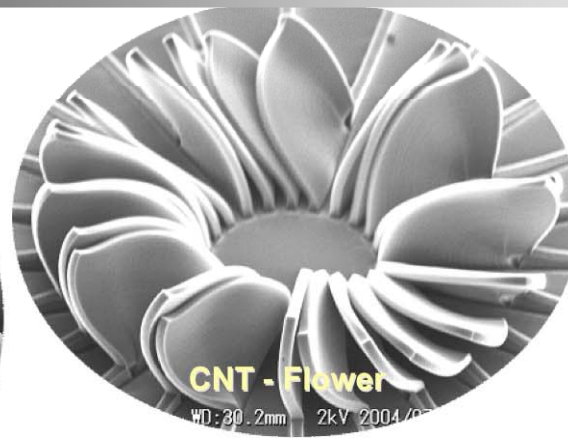
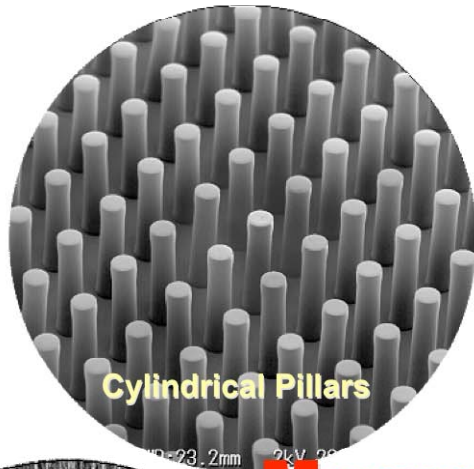
Previous CVD tubes
Catalyst impurities (black spots) everywhere

Impurity (X-Ray Fluorescence)

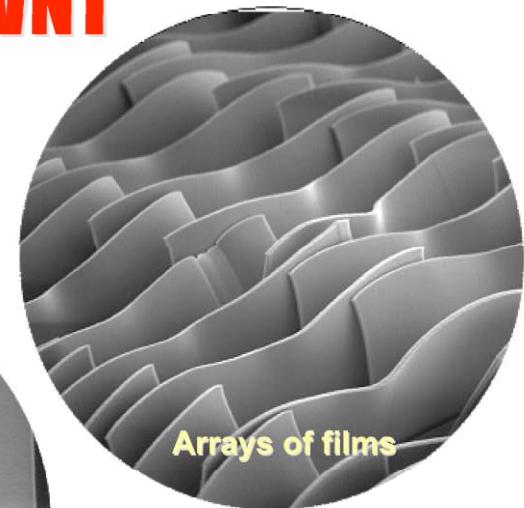
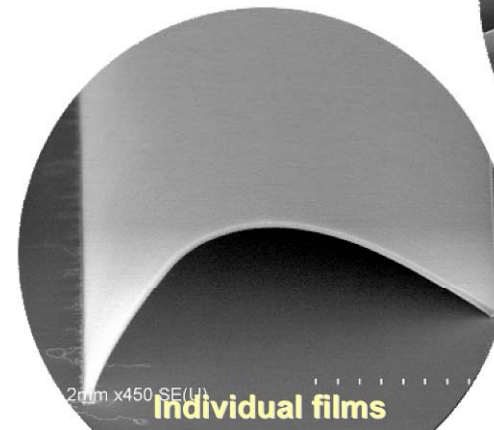
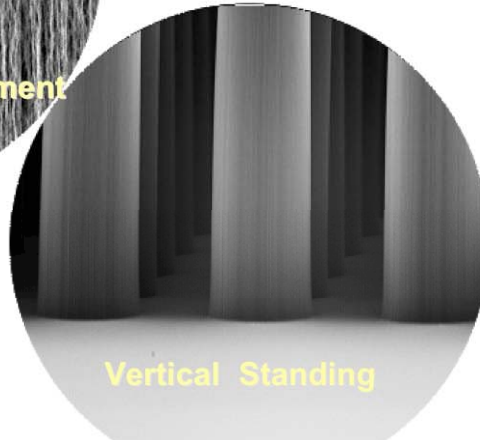
Growth	Impurity
Normal CVD	17 %
HiPCo	30 %
Super Growth	0.013%

Purity 99.98%
2000 times than HiPCo

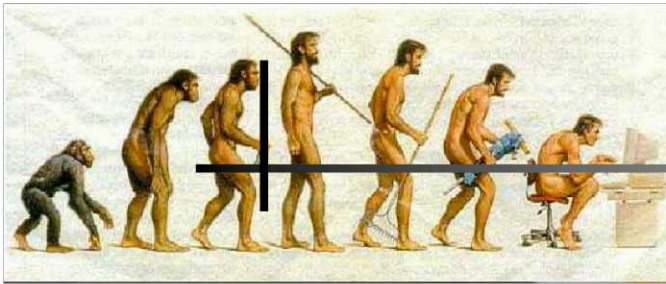
Macroscopic Organized Structures



**Macroscopic Organized SWNT
Structures
Made for the First Time**



Science, 306, 1362 (2004)



Evolution Towards Super-Growth

Variations:

bubblers
bubbler cooling
Teflon tubing
LN2 Moisture traps
Moister filters
Pressure sensors
Moisture monitors
Timing
Moisture dilution
etc.

**Improved reproducibility
to nearly 100%!
(after 1000 CVD growths)**

1. Basic System



2. More advanced and stable



3. Semi-automatic

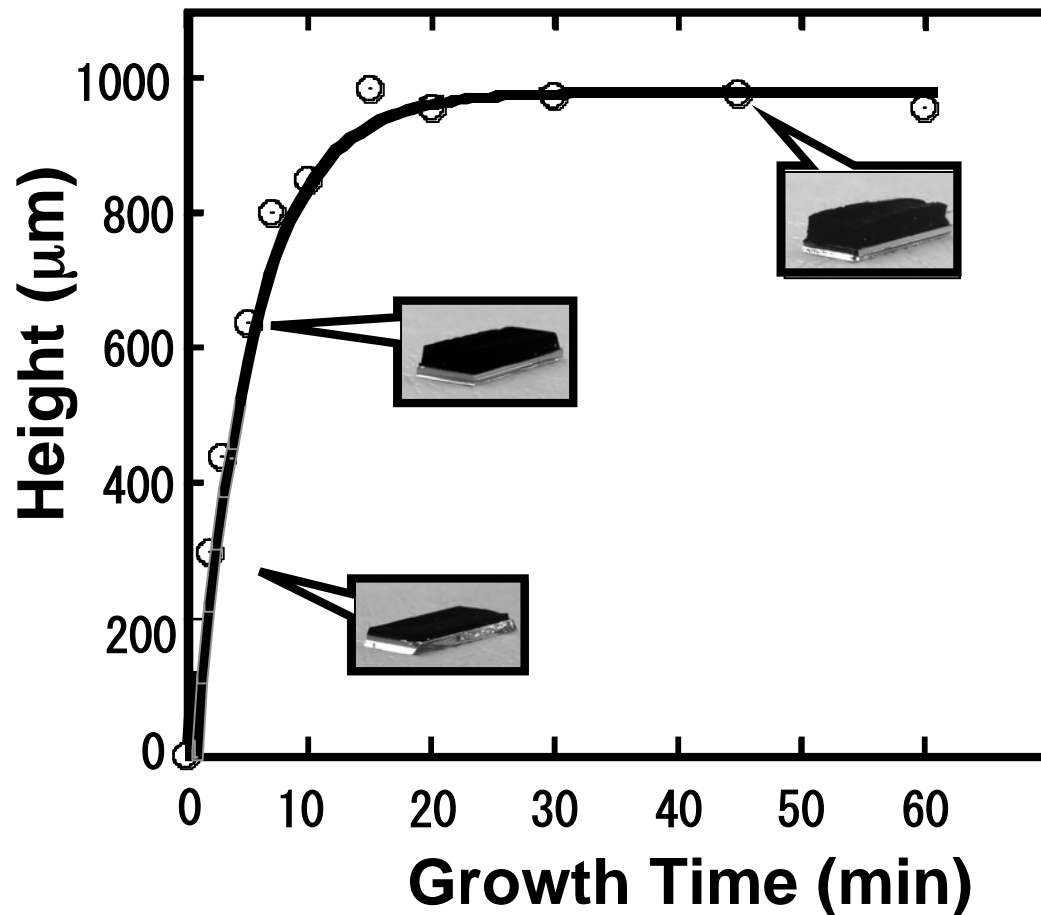


Additions:

Automated gas flow control
Safety interlocks
Automated shutdown
etc.

Growth Dynamics

-Time Evolution Analysis



$$H(t) = \beta\tau_o \left(1 - e^{-t/\tau_o}\right)$$

Growth Dynamics Described
Similar to Radio Active Decay

β = Initial Growth Rate
 τ_o = Catalyst Life Time

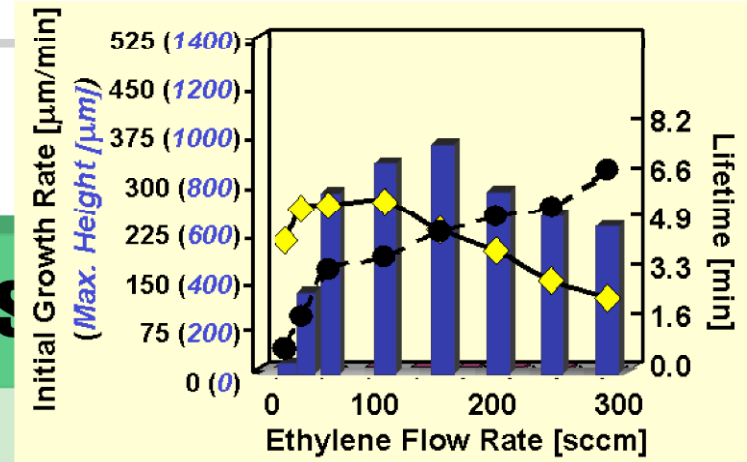
Growth Process described by
two meaningful parameters

Maximum Height

$$\beta \cdot \tau_o$$

Effect of Water

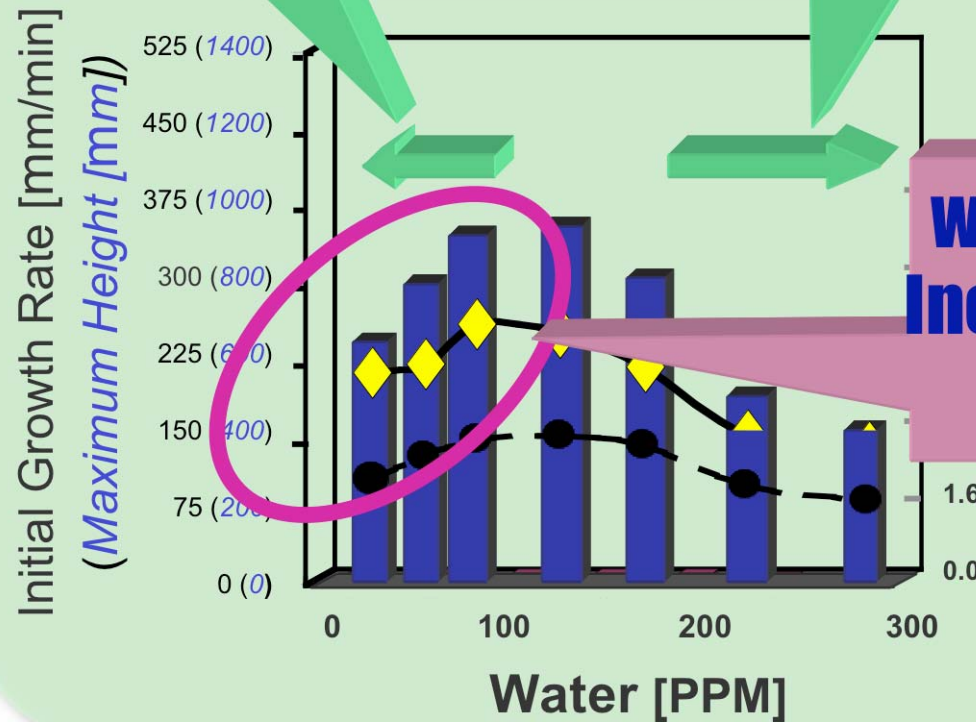
Effect of Ethylene : (at Fixed Water)



Excess Carbon

◆ Life Time
● Growth Rate
Maximum Height (Histogram)

Excess

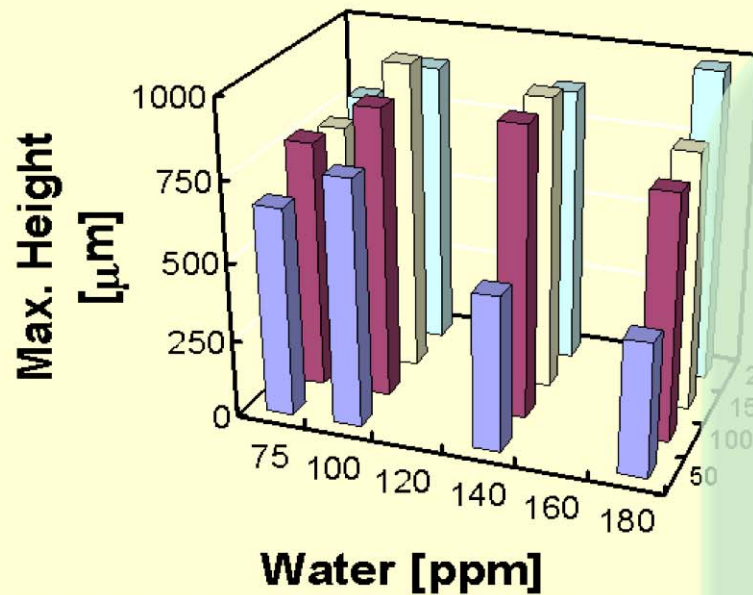


**Water Effect Directly Confirmed:
Increase of both Lifetime and
Catalyst Activity**

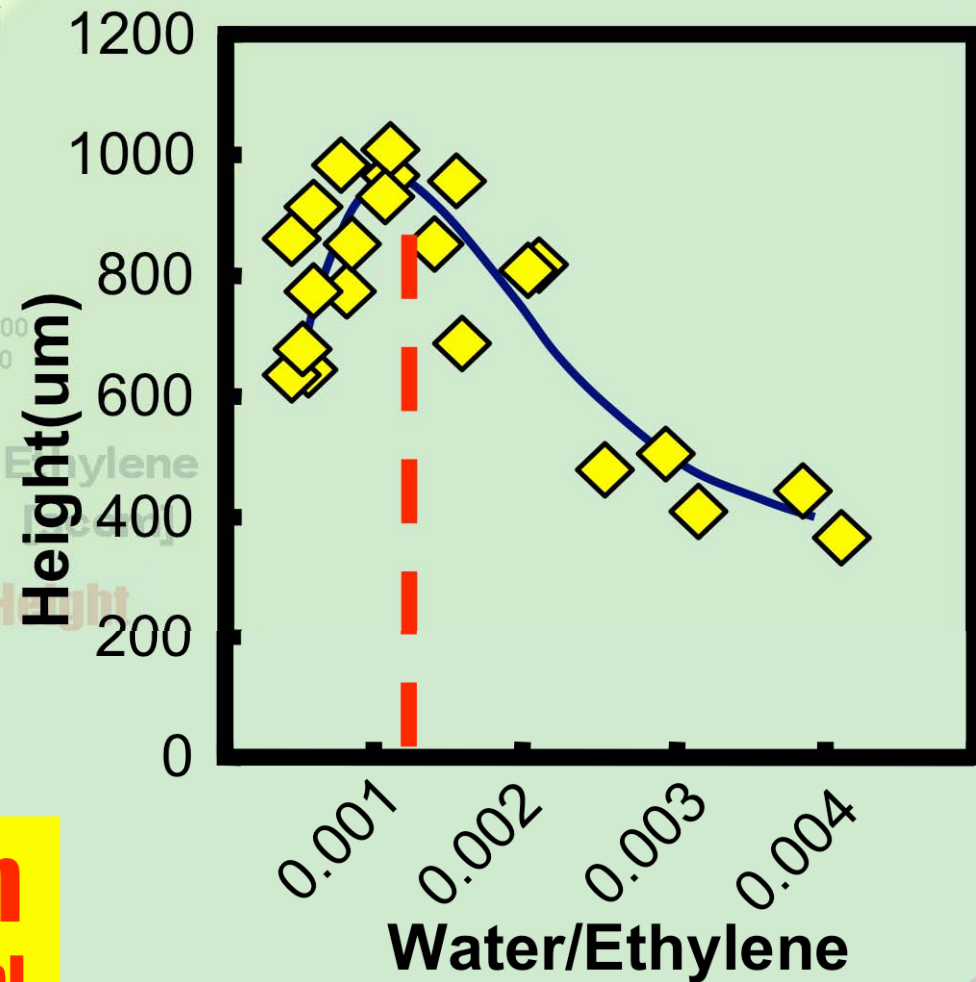
Effect of Water (at Fixed Ethylene)

D.N. Futaba, Phys. Rev. Lett. (2005)

Water/Ethylene Scaling Relation



2D Plot of (Water- Ethylene) Maximum Height
→ Very Complicated



Optimum Condition
Water/Ethylene Ratio Critical

Outline II

Characterization of Super-Growth Tubes

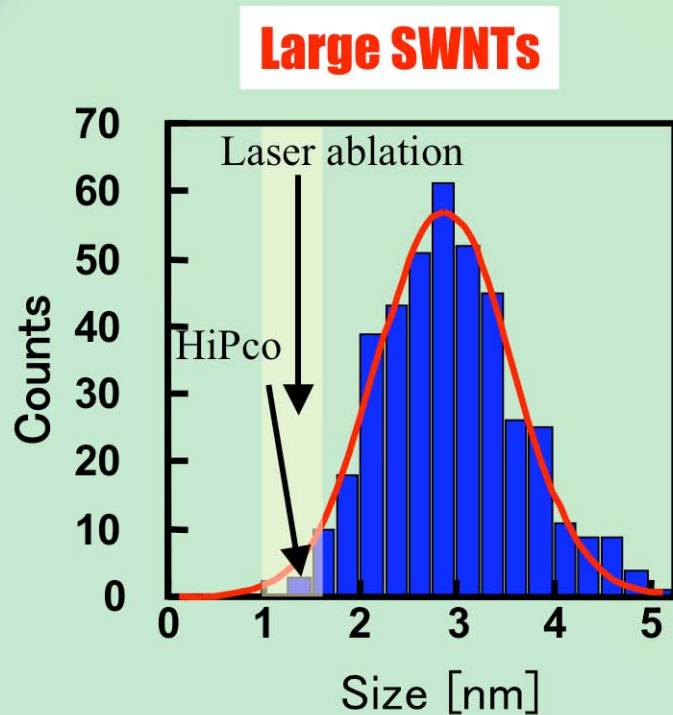
I. -Making CNTs

✓ II. -Characterization

III. -Application

IV. -NEXT Seeds

Large SWNT



Negative:
More Metal Like
→ **Bad for Electro-Devices**

Bandgap Small
→ **Bad for Optical Research**

Positive:
Encapsulation
→ **Larger molecules**

Magnetic Sensitivity
→ **A new toy for Scientists**

• **Super Growth SWNTs are LARGE!**

Large Tubes Required for High Efficient Growth

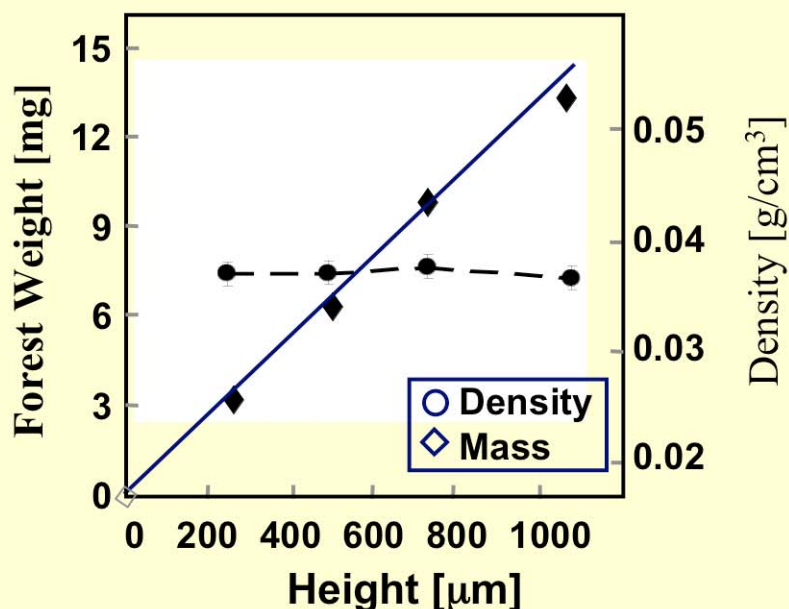
$$(\text{Efficiency}) = (\text{Catalyst Activity}) \times (\text{Catalyst Lifetime})$$

			
Size	1nm	2nm	3nm
Volume	1	8	27
Surface	1	4	9

- Large Catalysts have longer lifetime
- Going to become more and more important
- Needs to Establish new characterization methods

Characterization of SWNT-Forests

Uniform Vertical Density



Density = 0.037 g/cm³

SWNT: 1.3 g/cm³
 Graphite: 2.25
 Diamond: 3.52

SWNT Volume Density	0.036 g/cm³
---------------------	-------------------------------

SWNT Number Density	5.08x10¹¹ tubes/cm²
---------------------	--

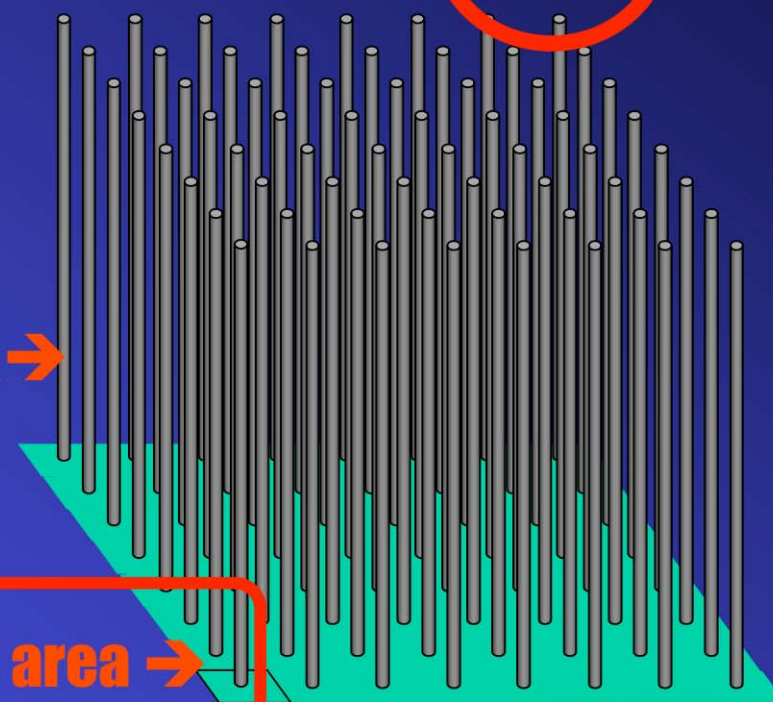
Substrate Area Containing One SWNT	196 nm²
------------------------------------	---------------------------

SWNT Coverage	3.6%
---------------	-------------

2.89 nm →

14x14 nm area →

Very Sparse Material

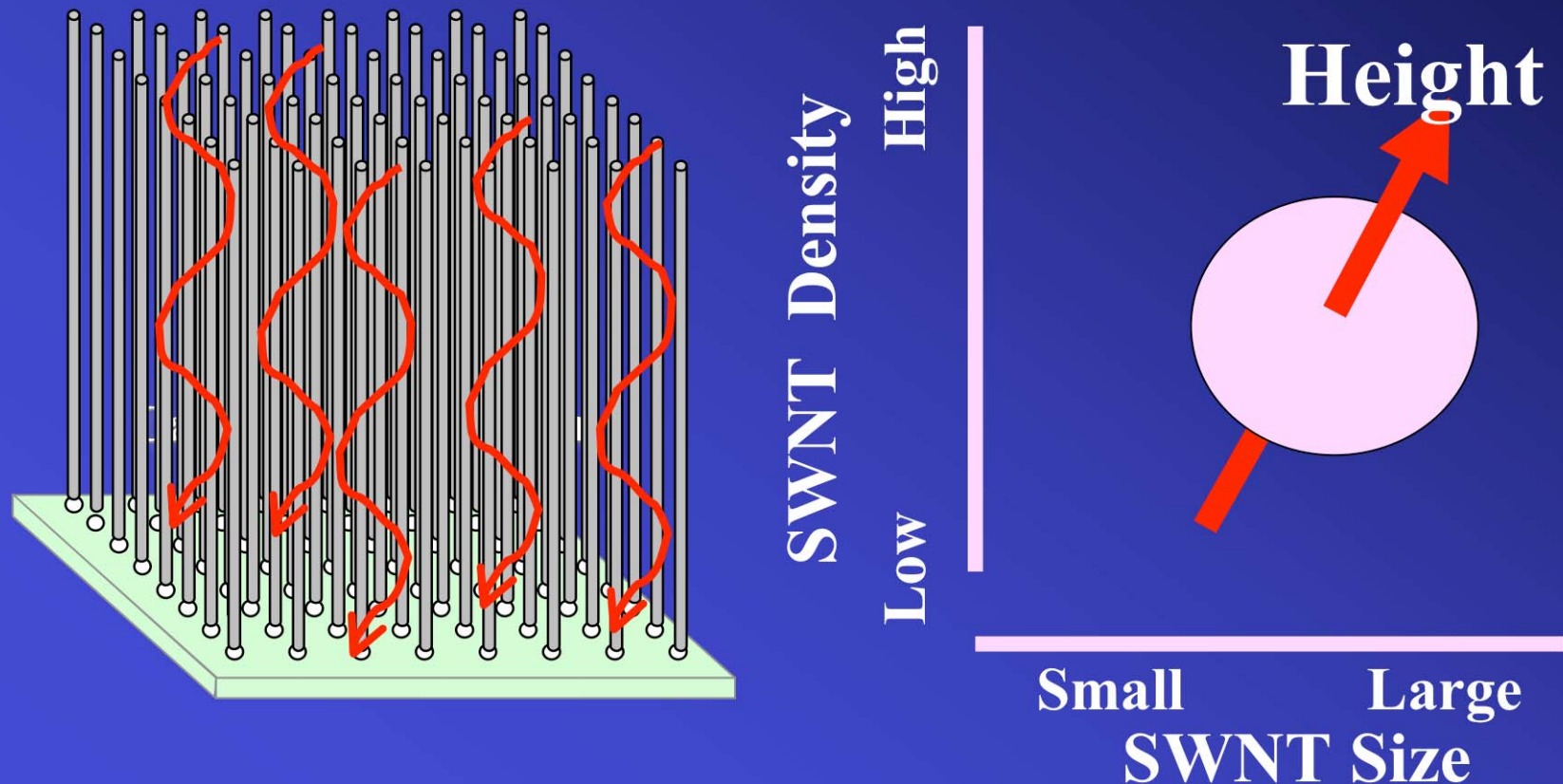


Critical Factors for Highly Efficient Growth

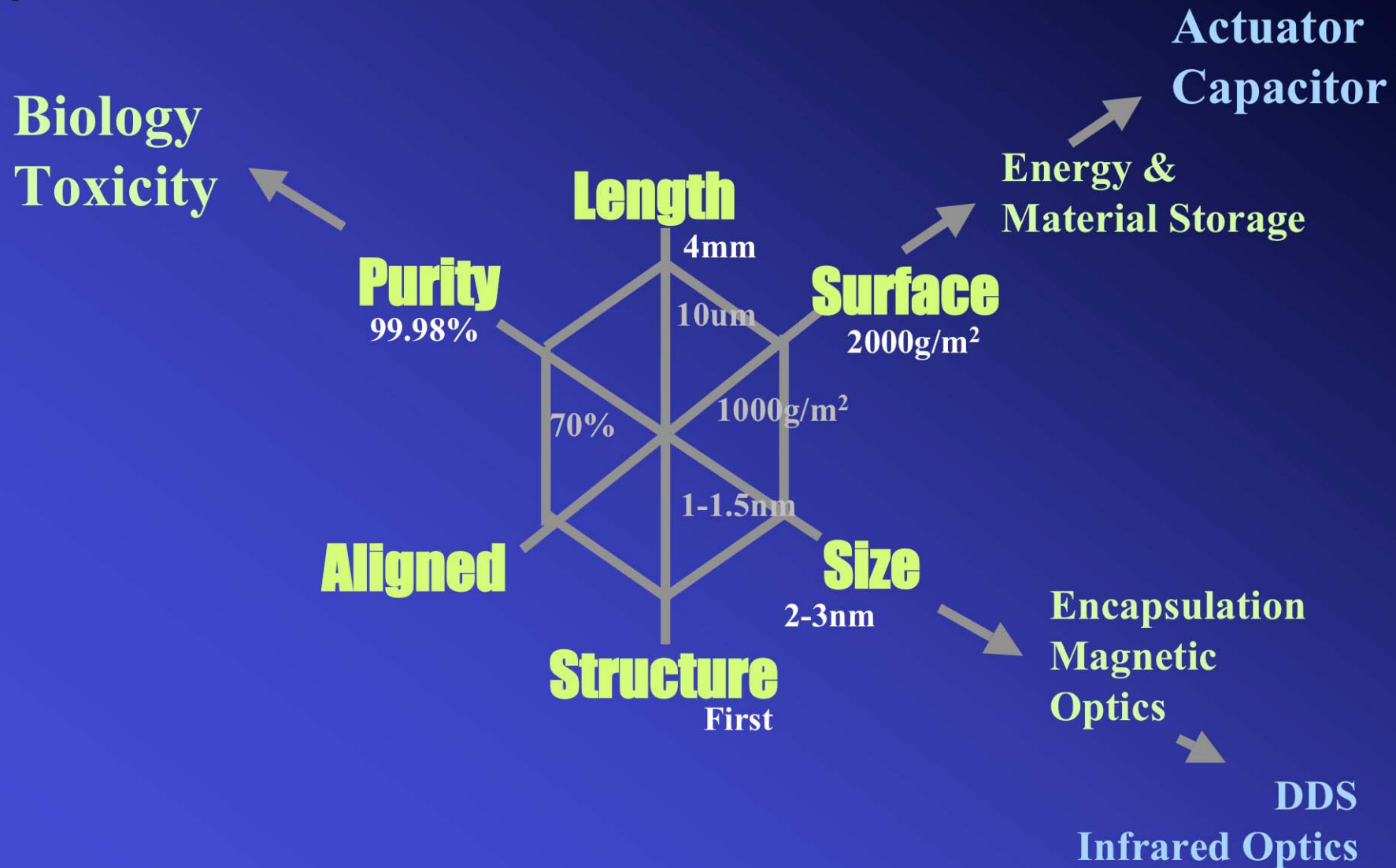
Large Catalyst (2.8nm) → Long Life Time

Sparsely Distributed (15 nm) → To enable Carbon Diffusion

Densely Distributed → To enable Vertical Standing



Have Something Different and Think Different



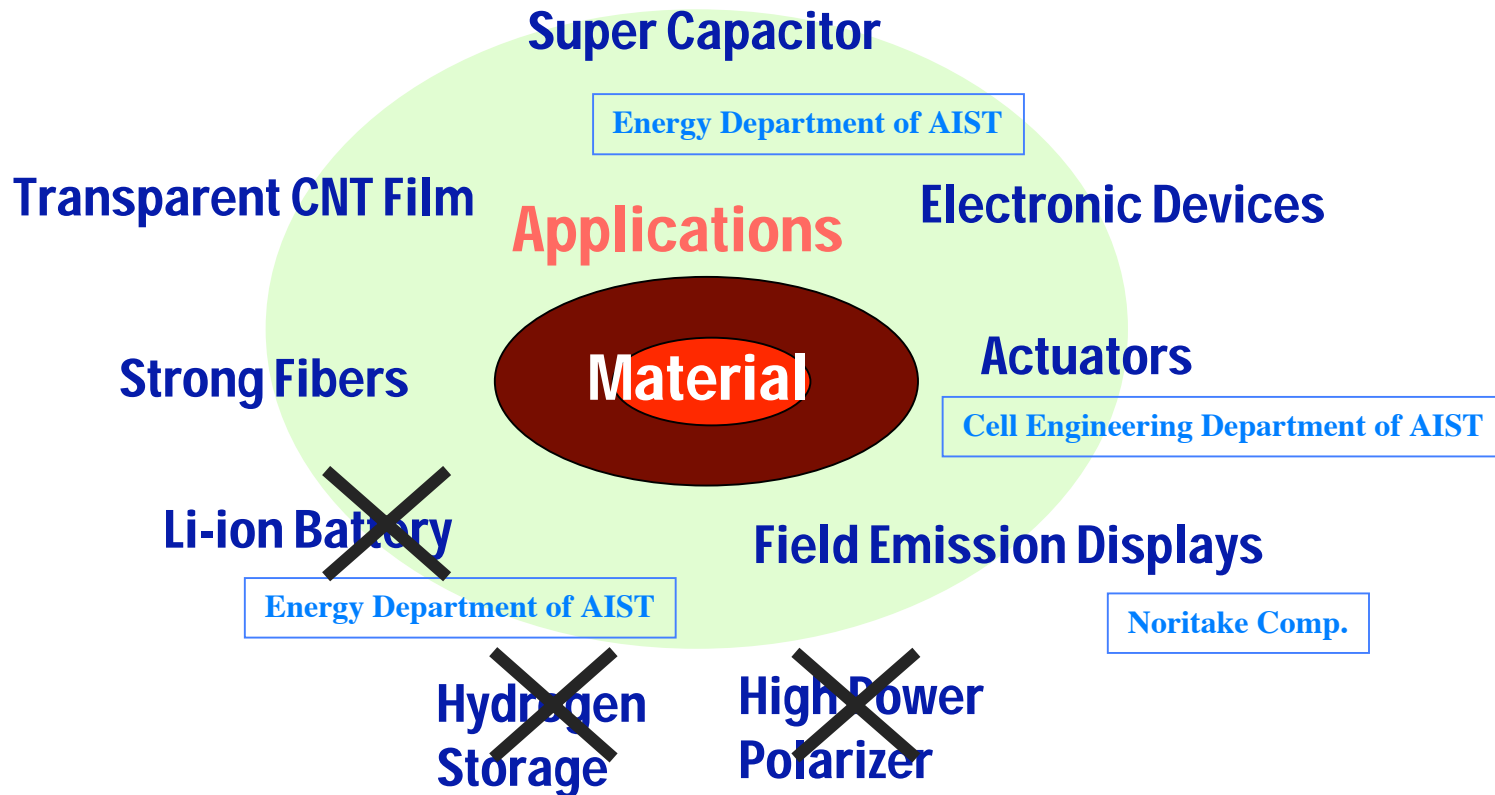
Outline III

Applications of Super-Growth Tubes

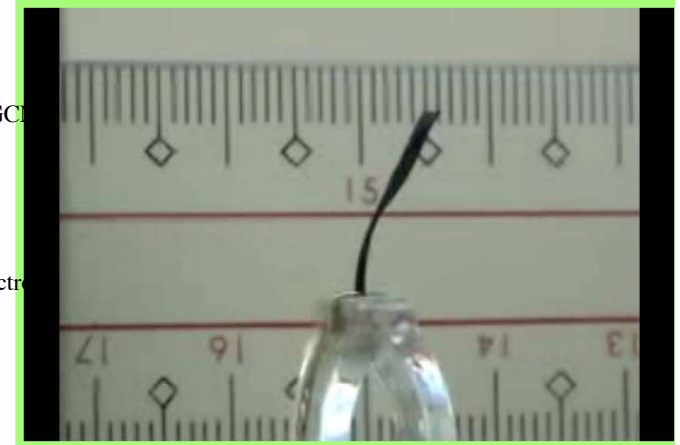
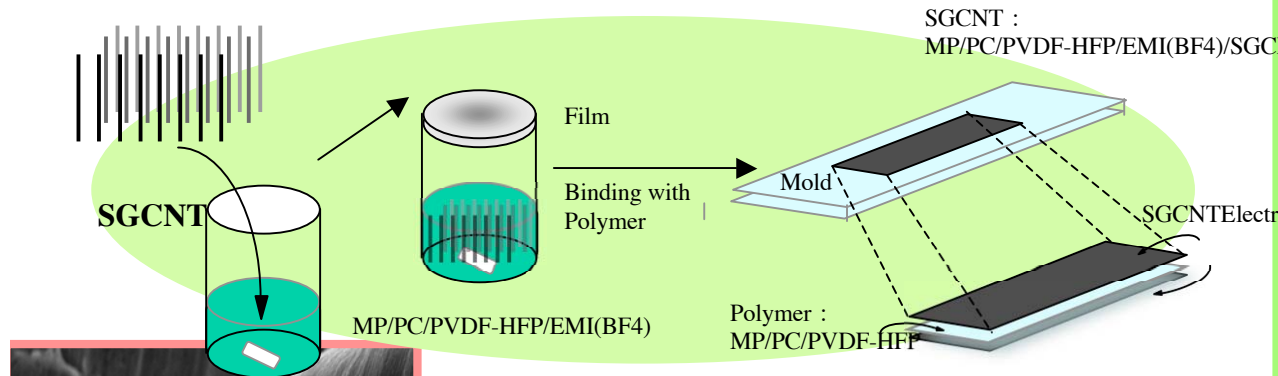
- I. -Making CNTs
- II. -Characterization
- III. -Application
- IV. -NEXT Seeds



Applications of Super Growth



Applications of Super Growth



Thin Dry Film Actuator



SWNT Fiber

Actuator

Cell Engineering Department of AIST

Strong Fiber



YARNING

Transparent CNT Film

Applications **Electronic Devices**

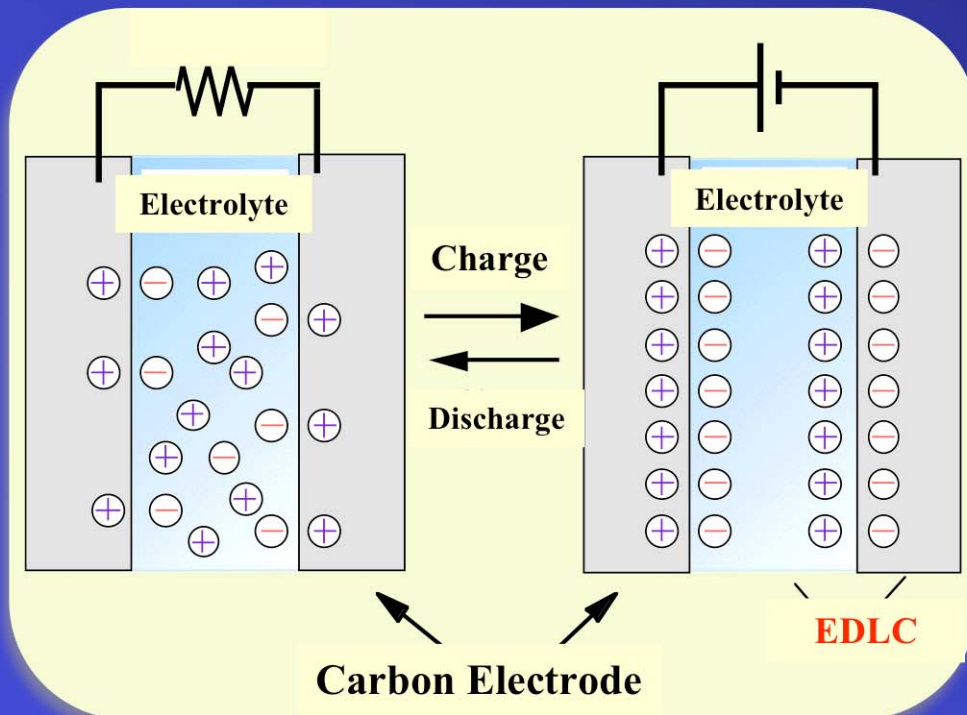
Material

Field Emission Displays

Super Capacitor

Super Capacitor(EDLC)

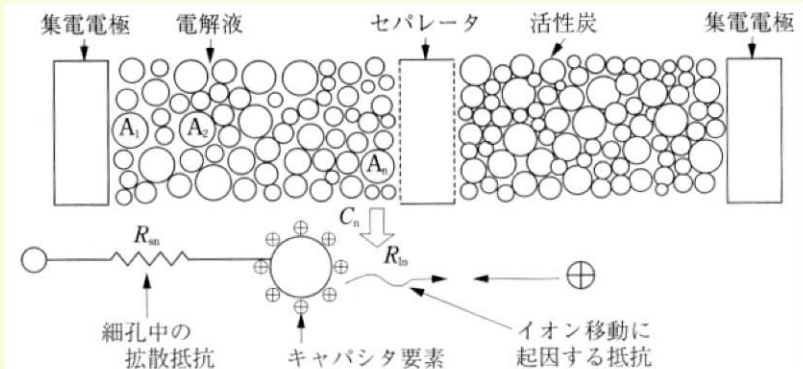
Super Capacitor is a Huge Condenser



Features of Capacitor

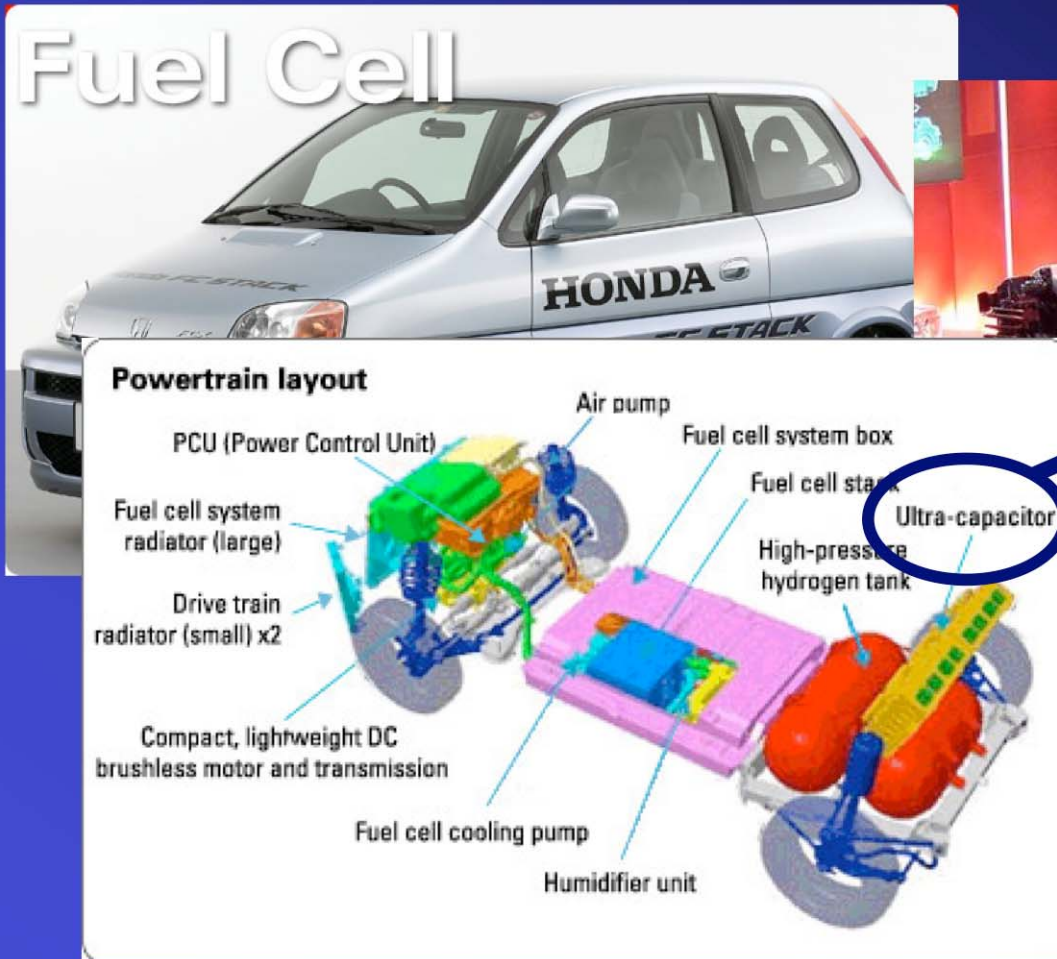
- No Chemical Reaction
 - Physical (Adsorption/Desorption)
 - Long Life Time
 - High Power/High Speed)
- (But Low Energy Density)**

Structure of Capacitor



What is Super-Capacitor

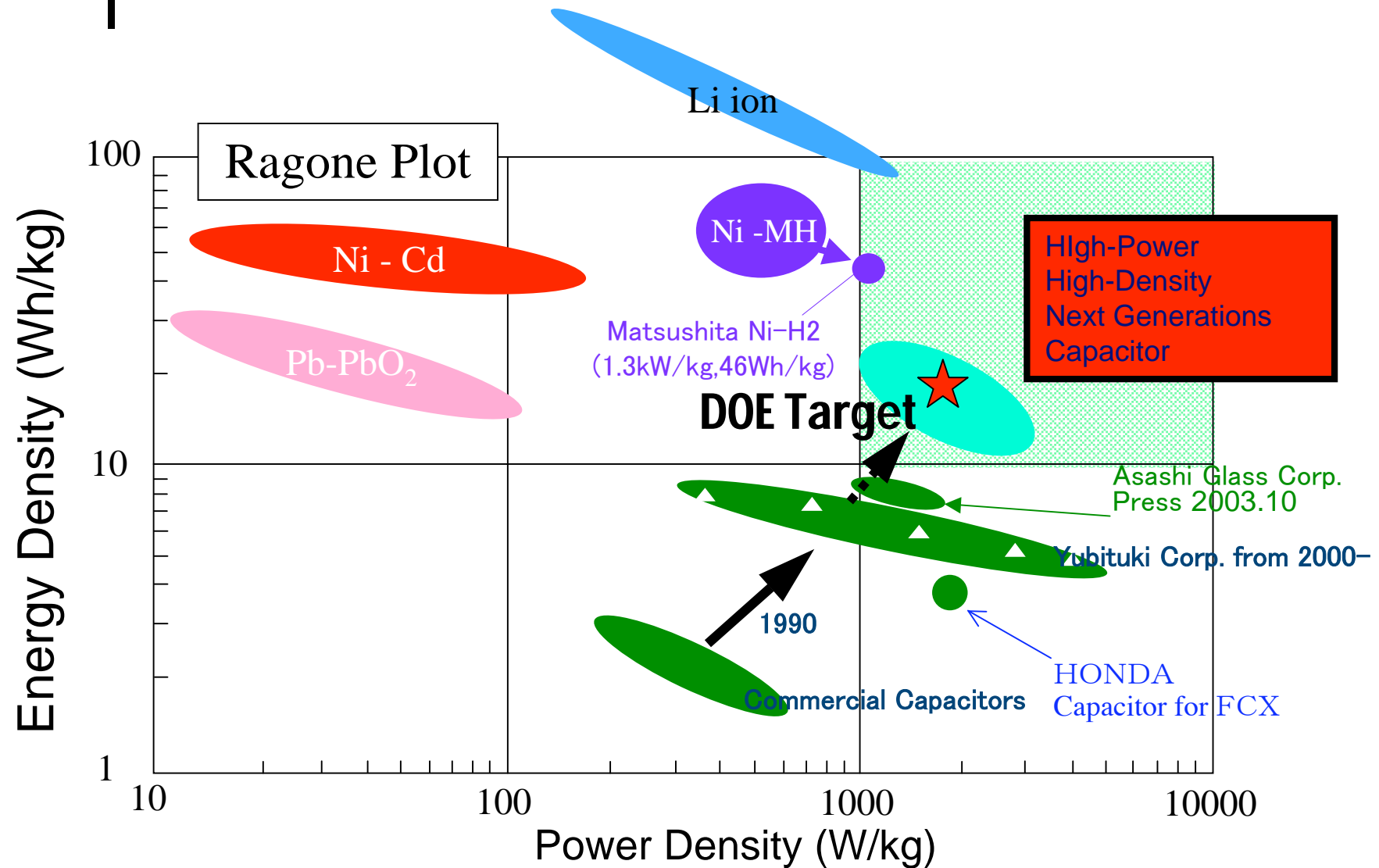
Fuel Cell



Honda **ultra-capacitor**

- (1) Stores Energy Generated during braking. (charge)
- (2) Delivers instantaneous high-output assist during startup and acceleration (discharge)

Ragone Plot of Batteries



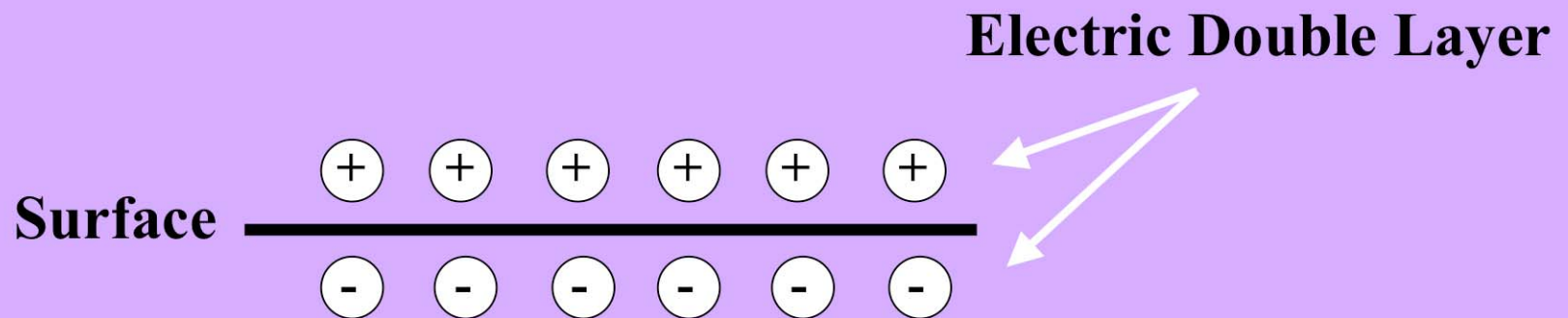
→Need to Improve the Energy Density

Importance of Surface Area

$$E = \frac{1}{2} CV^2$$

$$C = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{S}{d}$$

Electric Double-Layer Capacitor (EDLC)



SWNT for NEXT generation Super Capacitor

Why Super Growth Tubes for Capacitors ?

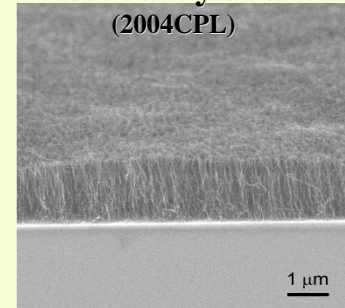
	SuperGrowth	Activated Carbon	Super Capacitor
Surface Area	As-Grown 1300 m ² /g	1500-2000 m ² /g	Capacity : C
Crystal	⊙	×	Voltage : V
Conductivity	⊙	△	Resistance:R

→ Super-Growth SWNT would be an ideal
Candidate for NEXT generation Super Capacitors Electrodes

Super-Growth For Mass-Production

- **Best Growth Efficiency**
- **/per reaction volume / time**
- **Process – Economical Scalable**
- **No use of Vacuum or Plasma**

Previous Record
Height 6 μ m
S. Maruyama
(2004CPL)



Height 500 Times
Efficiency 3000 times



Possibility of Mass Production

Catalyst Efficiency

	SWNT/Catalyst (Weight%)
Laser ablation	500 %
HiPCo	300 %
Alcohol CVD	800 %
Floating Catalyst	100 %
Super Growth	50000%

Hundreds Times better

Possibility of Cost Down in the Future

Science, 306, 1362 (2004)

For the Future of SWNT

National Project aimed at Mass Production of Cheap SWNTs

NEDO POST 2 18年度新規研究開発プロジェクト(案)概要

研究テーマ名:カーボンナノチューブキャパシタ開発プロジェクト

研究目的

背景、目的、必要性(政策的地位付け、市場ニーズ、技術ニーズ)

- ①背景:電気二重層キャパシタは、プリンタ・コピー機用予熱電源等、将来的に大幅な市場拡大が見込まれる。カーボンナノチューブは、高配向、高電気伝導等の特性を持ち、キャパシタの高エネルギー密度化が期待できる。
- ②市場ニーズ:活性炭電極以上の高エネルギー密度を持った蓄電デバイスの開発
- ③技術ニーズ:エネルギー密度が20Wh/kg以上のキャパシタの開発。高配向単層カーボンナノチューブ大量生産技術の開発。電極作製技術の開発。

研究内容

○研究開発課題

- ①単層カーボンナノチューブの高配向、高密度化
- ②カーボンナノチューブの大量生産
- ③集電体とカーボンナノチューブとの接合
- ④キャパシタの高エネルギー密度化

○キーテクノロジー、ブレークスルーのポイント、オリジナリティ

- ①高配向、高密度単層カーボンナノチューブ合成技術
- ②高性能集電体形成技術
- ③集電体へのカーボンナノチューブ接合技術

○目標値(技術水準)とその条件および設定理由(根拠)

- ①目標値 エネルギー密度が20Wh/kg以上
- ②CNT利用による電極の内部抵抗低減と作動電圧向上による期待値

プロジェクトの規模

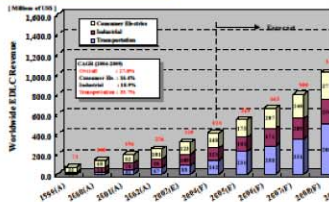
○事業費と研究開発期間(目安として)

- ①事業費総額20億円、研究開発期間5年

技術戦略マップ上の位置付け

ナノテクノロジー技術戦略マップの自己組織化分野にナノチューブを用いたキャパシタ開発の技術要素として、位置付けられている。

その他関連図表



2004~2009までにキャパシタ市場は年率27%の伸びを記録する

電気二重層キャパシター

経済産業省は、二〇〇六年度事業として、単層カーボンナノチューブ(CNT)を用いた高性能電気二重層キャパシタの開発プロジェクトを立ち上げる。従来の活性炭電極を用いた電気二重層キャパシタは、エネルギー密度が低く、高配向、高電気伝導等の特性を持ち、キャパシタの高エネルギー密度化が期待できる。プロジェクトは、単層カーボンナノチューブの大量生産技術の開発、高配向単層カーボンナノチューブの合成技術の開発、集電体とカーボンナノチューブの接合技術の開発、キャパシタの高エネルギー密度化を目指す。

超高密度成長技術を応用

経済産業省 来年度から

炭素材料・科学的技術的な成長技術の応用を促進するため、経済産業省は、二〇〇七年から、ハイブリッド型自動車の開発を支援する。ハイブリッド型自動車の開発には、高性能な電池が必要となる。経済産業省は、二〇〇七年から、ハイブリッド型自動車の開発を支援する。ハイブリッド型自動車の開発には、高性能な電池が必要となる。経済産業省は、二〇〇七年から、ハイブリッド型自動車の開発を支援する。ハイブリッド型自動車の開発には、高性能な電池が必要となる。

単層CNT用いて開発へ

経済産業省は、二〇〇六年度事業として、単層カーボンナノチューブ(CNT)を用いた高性能電気二重層キャパシタの開発プロジェクトを立ち上げる。従来の活性炭電極を用いた電気二重層キャパシタは、エネルギー密度が低く、高配向、高電気伝導等の特性を持ち、キャパシタの高エネルギー密度化が期待できる。プロジェクトは、単層カーボンナノチューブの大量生産技術の開発、高配向単層カーボンナノチューブの合成技術の開発、集電体とカーボンナノチューブの接合技術の開発、キャパシタの高エネルギー密度化を目指す。

世界最長CNT開発へ

高密度キャパシタ電極に利用

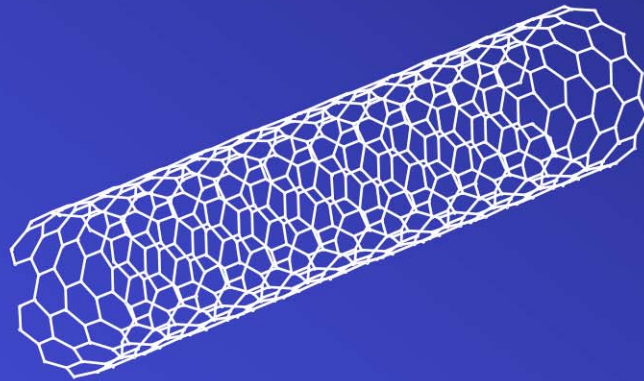
経産省が 来年度支援

車用キャパシタの開発に

今回の開発は、単層カーボンナノチューブ(CNT)を用いた高性能電気二重層キャパシタの開発プロジェクトを立ち上げる。従来の活性炭電極を用いた電気二重層キャパシタは、エネルギー密度が低く、高配向、高電気伝導等の特性を持ち、キャパシタの高エネルギー密度化が期待できる。プロジェクトは、単層カーボンナノチューブの大量生産技術の開発、高配向単層カーボンナノチューブの合成技術の開発、集電体とカーボンナノチューブの接合技術の開発、キャパシタの高エネルギー密度化を目指す。

Develop a New Production Method
Based on Super Growth
For Mass-Production at Low Price

Missing Link of SWNTs

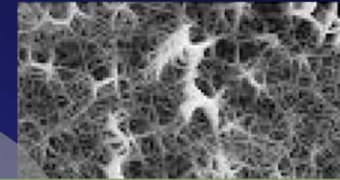


A Carbon Nanotube is wonderful!

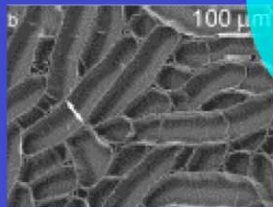
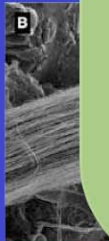
But a Macroscopic Ensemble is NOT

Forms of CNT

Aligned
MWNT
sheets



- **High Density**
- **Aligned**
- **Retain the Intrinsic Properties of CNTs**
- **Shape Engineerable**



Toams

SWNT
Solid

Pellets

Yarning SWNT Forests into Fibers



SWNT Solid



Liquid Induced Collapse
Sparse Forest → Highly Dense Solid

A Long and Winding Road to CNT Industry

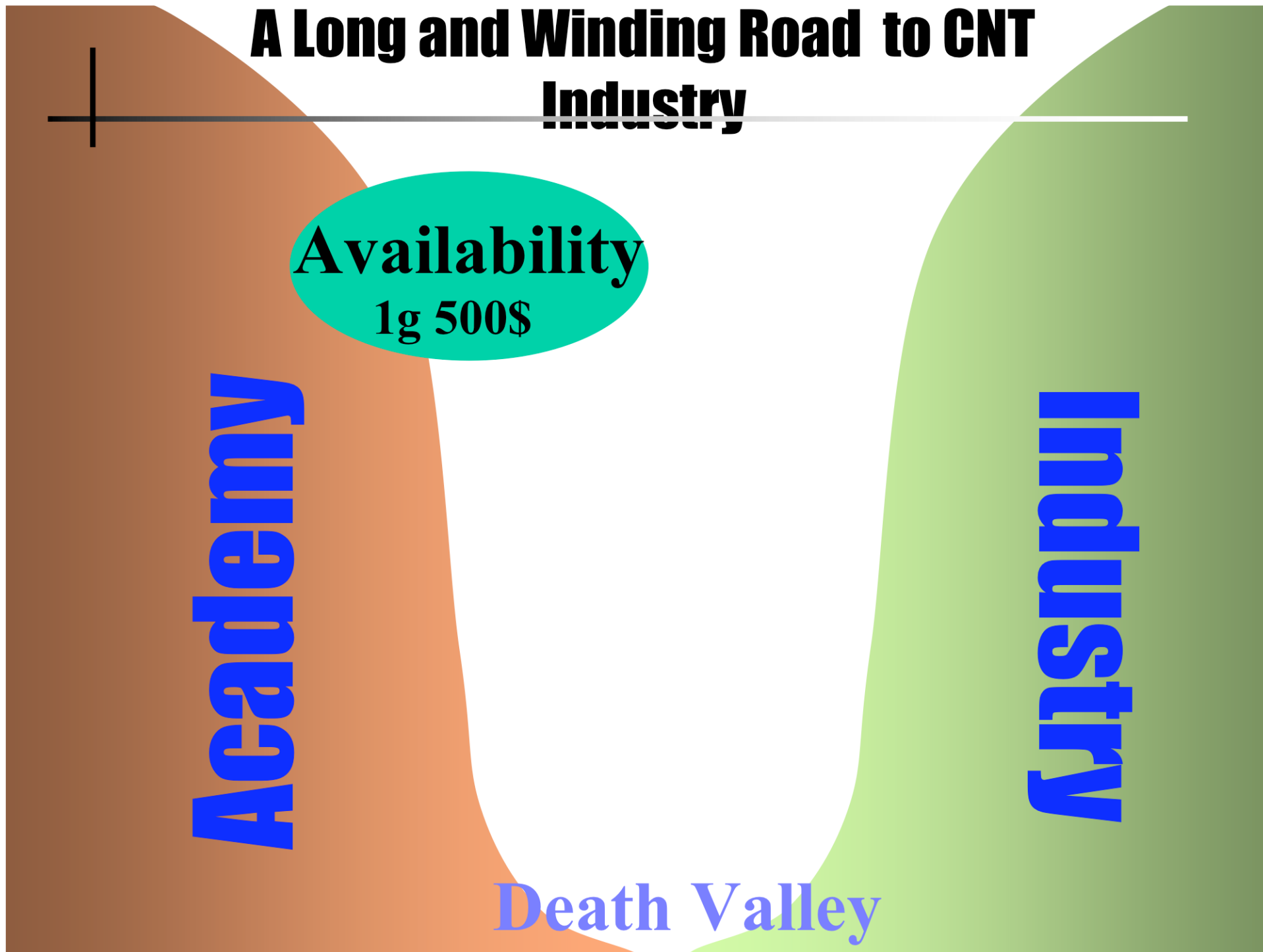
Availability

1g 500\$

Academy

Industry

Death Valley



Acknowledgements

Super-Growth-Team (AIST)

- Don Futaba
 - Takeo Yamada
 - Kouhei Mizuno
 - Yuhei Hayamizu
 - Y
 - T
 - T
- Energy Technology Research Institute(AIST)
- Hiroaki Hatori
 - Osamu Tanaike
- NEC



Let`s Join Us!!

Nan

- Motoo Yumura
- Sumio Iijima



Research Center for Explosion Safety(AIST)

- Yozo Kakudate

Advanced Manufacturing Research Institute (AIST)

- Koji Miyake
- Shinya Sasaki

