

ナノ材料の実用的合成プロセス開発と応用展開

研究代表者 野田 優
(先進理工学部 応用化学科 教授)

1. 研究課題

ナノテクノロジーは広範な技術革新が可能と十数年来期待され、素晴らしい材料・デバイスが実験室規模で沢山生み出されてきた。反面、実用は未だ限定的とされ、実用的な規模とコストでの製造が本格的実用化の鍵となる。化学工学は生産の工学だが、ナノ材料に関しては微細構造制御とスケールアップの両立に必ずしも成功していない。本プロジェクト研究では、その両立を目指しプロセス開発を中心に推進する。具体的には、カーボンナノチューブ(CNT)を対象に、蓄電デバイス、薄膜デバイス、電子デバイスに向け、流動層による長尺 CNT の大量合成、浮遊触媒法による高結晶性 CNT の連続合成、担持触媒法によるデバイス基板上 CNT 合成と、カスタム合成法を開発する。さらに多孔質シリコンの急速蒸着と蓄電応用、大粒径多結晶シリコン膜の急速蒸着と太陽電池応用など、シリコン材料・製膜技術も開発する。合成と応用を同時に進めることで「役立つものを実用的につくる」とともに、産学協働により技術開発と移転をシームレスに推進する。

2. 主な研究成果

(1) 10 秒スケールでの触媒粒子形成と CNT 合成

CNT は優れた物性から多様な応用が期待されているが、その本格的な実用化には良質な CNT の低コスト合成が欠かせない。金属ナノ粒子を触媒に、炭化水素等を分解して CNT を合成する化学気相成長(CVD)法が盛んに研究されている。800 °C 前後の高温では CNT は数 $\mu\text{m/s}$ 以上もの高速で成長するが、触媒も 10 min 程度で失活するため、CVD と同程度以下の時間での触媒担持が CNT の低コスト合成に欠かせない。University of Michigan の Richard Laine 教授らは、火炎合成法により Co-Al-O ナノパウダーの 10 秒スケールでの合成を実現している。このナノパウダーをシリコン基板上に担持しシリコン基板を通電加熱する方法で、10 秒スケールでナノパウダーを還元、Co を表面偏析させ、CVD にて CNT の合成を試みた。Fig. 1 に示すように、10 秒の H_2 雰囲気での還元により粒径数 10 nm の個々の一次粒子の表面に粒径数 nm の Co ナノ粒子が複数形成、10 秒の CVD で C_2H_2 原料から高結晶性の単層～数層 CNT が成長することを確認した。Co-Al-O ナノパウダーの合成、Co ナノ粒子の形成と活性化、CNT の合成のすべてのプロセスを 10 秒で行えることは、高生産性のプロセス開発に重要である。今後、三次元の連続プロセスを開発する。

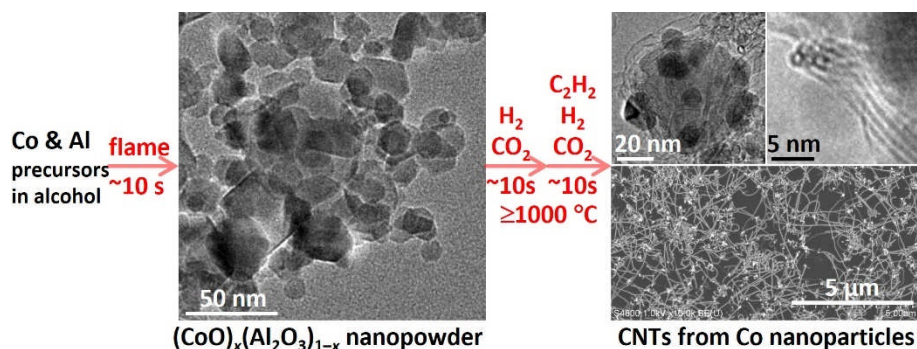


Fig. 1 – 火炎合成 Co-Al-O ナノパウダーからの 10 秒スケールでの Co ナノ粒子の形成と CNT の合成 (Shirai, et al., Carbon 2017).

(2) カーボンナノチューブ膜三次元集電体によるキャパシタ・二次電池の軽量・厚膜電極の開発

電気化学キャパシタや二次電池の高容量化に向け、多様な活物質が開発されている。活物質質量あたりで従来材料より飛躍的に高い容量が報告されているが、しばしば厚く重い金属集電体の上に薄く活物質を塗布して得た値である。実用化には、電極あたりの活物質充填量を増やし、電池全体の性能を向上する必要があるが、多くの活物質は厚く塗布すると性能が出ない難題を抱えている。我々は、オリジナルの流動層 CVD 法を開発、サブミリメートルと長尺で 99 wt%以上と高純度な数層 CNT の合成を実現した。分散・塗布でスポンジ状の CNT 自立膜を容易に得られ、厚さ 100 μm の CNT 膜は投影面積の 1 万倍の内部面積、80~90%の空隙率、3 mg/cm²の軽さ、約 100 S/cm の高導電性を持つ。その内部に活物質ナノ材料を保持することで、活物質の薄さと充填割合向上を両立できると考え、研究を進めている。

電気化学キャパシタの新材料の一つの MnO₂は、安価で低毒性で高容量な活物質であるが、導電性に乏しく厚膜では性能が出ない。そこで、CNT 膜を電極とし、電着により Mn²⁺を酸化し CNT 膜内に MnO₂粒子を担持することを試みた。過電圧が高いほど MnO₂粒子の核生成密度が向上するが、Mn²⁺が膜内部で枯渇し分布を生じる。定電位、定電流、電位パルスの異なるモードで条件を最適化、厚さ 50–100 μm、MnO₂ 充填率~80 wt%、膜密度~1 g/cm³の厚膜電極を実現した(Fig. 2)。既報での 1000 F/g 以上という非常に高い比容量は薄い MnO₂ 電極で得られたものであるが、厚膜電極により高い面容量を実現した(Fig. 2)。

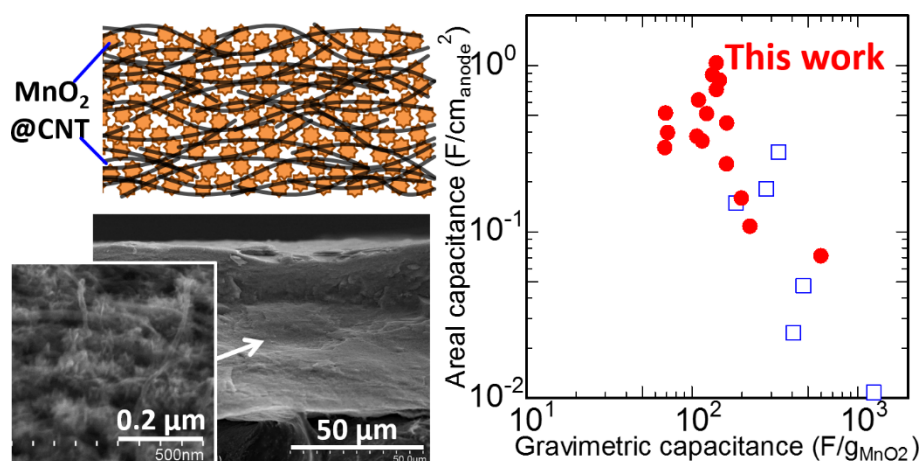


Fig. 2 – CNT スポンジ状膜への MnO₂ ナノ粒子の電着による高面容量キャパシタ電極の開発 (Narubayashi, et al., RSC Adv. 2016).

リチウムイオン電池の標準的な正負極活物質のコバルト酸リチウム(LCO)と黒鉛を用い、CNT との複合化による自立膜電極の開発も進めた。これら活物質の粒子と CNT をイソプロパノールに入れ、超音波分散してろ過すると自立膜を得られる。CNT 割合が高いほど膜の導電性が向上するが、膜密度が低下する。CNT の質量割合が僅か 1 wt%でも自立膜を得ることができ、導電性と膜密度のバランスも良く、貴重な CNT の使用量を減らすことができた。この電極を用い、50 mm 角の電極にてラミネートセルを作製した。通常は金属箔と全面コンタクトを形成するが、金属箔をくし形に加工しても全面コンタクトと同等以上の性能とサイクル特性を得ることができた。今回のくし形電極は金属箔に対して 1/10 の面積だが、直径数 10 μm の金属ワイヤーを数 mm 間隔で設置すると、金属質量割合を数十分の 1 とほとんど無くすることができる。CNT は導電材、バインダ、および集電体の役割を兼ね、容量に寄与しない成分を最小化できることが分かった。現在、他の多様な活物質にもこの方法を展開している。

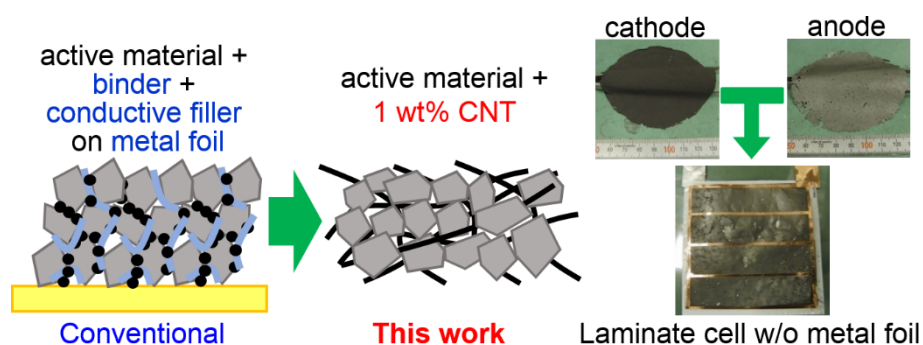


Fig. 3 – コバルト酸リチウムおよび黒鉛への CNT の 1 wt% 添加による自立膜正負極の作製と バインダレス・金属箔レス全電池の実現(Hasegawa and Noda, J. Power Sources 2016).

(3) 大粒径結晶シリコン膜の 1 分製膜と Si-CNT ヘテロ接合太陽電池

太陽電池は自然エネルギーの活用には欠かせないデバイスである。この 10 年で大幅な低コスト化が進み、海外では火力発電よりも安価な電力源となっている。ただしこの安価な発電コストは太陽電池で発電した電力を全量利用した場合のものであり、系統の安定確保の観点で導入規模拡大の制約ともなっている。一方で、我が国は 2005 年には世界シェアトップで 50%以上を占めていたが、2015 年には僅か数%と急速にシェアを失ってしまった。また国内では太陽光発電のコストは依然として高い。もし画期的に安価な太陽電池を実現すれば、全量利用の前提がなくなり、また太陽電池の産業競争力も回復できると考える。多種多様な太陽電池が研究されているが、バルク多結晶および単結晶シリコン型が全体の 90%以上を占める。効率、安定性、信頼性が高く、コストも高純度シリコンの使用量削減の努力で低下しているためである。我々は、厚さ 10 μm の結晶シリコン膜太陽電池の開発を目指している。同量の高純度シリコンから、バルク型の数 10 倍の面積のセルを作ることができる。また、厚さ 10 μm のシリコン膜は紙のように柔軟なため、フレキシブル化して壁紙のような簡易な設置を実現すれば設置コストも大きく下げられると考えている。そこで、厚さ 10 μm の高結晶性シリコン膜の高速製膜および結晶シリコンの簡易なセル化に取り組んだ。

結晶シリコンの製膜には、シラン類を原料とした CVD 法と Si を原料とした物理蒸着(PVD)法が知られる。一般には CVD 法は高温での高速製膜に有利で、PVD 法は低温での低速製膜に有利と考えられているが、理論的には PVD は 100%収率が可能で、気相拡散・脱離律速の制約も受けず、高温化により CVD 以上の高速化が可能である。この考察に基づき我々は Si

を 10 $\mu\text{m}/\text{min}$ 以上で高速成膜する急速蒸着(rapid vapor deposition, RVD)法をこれまでに開発した。単結晶 Si 基板を用いれば Si のエピタキシーも可能だが、単結晶基板は高価で低コスト製造には使えない。より耐熱性の高い石英ガラス基板を繰り返し利用することとした。Si の融点以下で蒸着すると、Si の結晶が核生成・成長し、膜厚よりも面内粒径の小さい柱状結晶膜となる。太陽電池利用には、結晶粒界でのキャリアの再結合を防ぐため、膜厚の 10 倍以上の面内結晶粒径が必要である。そこで Si 融点 1414 $^{\circ}\text{C}$ よりも高温の基板に Si を蒸着、Si の液膜を形成し、蒸着中に基板を Si 融点以下に冷却した。Si 融液中では Si 結晶の核生成は遅く結晶成長は速いため、平板状の結晶を得ることができた。面内粒径 100 μm 以上、膜厚 10 μm の大粒径結晶 Si 膜の 1 min 合成を実現した(Fig. 4)。現在、この Si 膜のプラスチック基材への転写と成長基板の繰り返し利用に取り組んでいる。

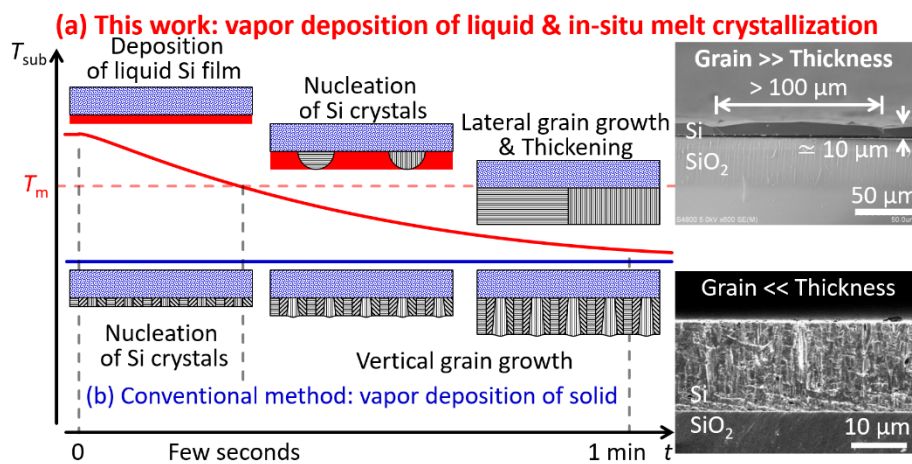


Fig. 4 – 石英ガラス基板上への急速蒸着-その場結晶化による大粒径シリコン膜の 1 分製膜 (Yamasaki, et al., CrystEngComm 2016).

従来の p-n 接合や HIT 構造によるセル化は、高温・長時間プロセスが必要である。Si 膜により画期的に安価な太陽電池を実現するには、より簡易で高速なセル化が重要である。CNT 膜は環境下では p 型を示すことが知られている。n-Si に CNT 膜を貼り合わせるだけでヘテロ接合を形成でき、 $\phi 1\text{ mm}$ と小さいながらも 17%の変換効率も報告されている。通常は浮遊触媒 CVD 法によりエアロゾル状に生成した CNT を、フィルターでゆっくりと直接捕集した特殊な CNT 膜が使われる。京大・松田教授グループからセル作製のノウハウを教わりつつ、より実用的な方法でのセル作製を試みた。市販の CNT(名城ナノカーボン社製 MEIJO eDIPS)を、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(SDBS)を分散剤として超音波で水中に分散、吸引ろ過で CNT 薄膜を作製した。CNT は 1 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 程度のろ過量るとき、透過率 90%、シート抵抗 100–300 Ω/sq 程度の透明導電膜になる。このフィルターを温水に浸漬すると CNT 膜がフィルターから剥離し液面に浮遊、それを n-Si 基板に掬い取るという簡易な方法で Si-CNT のヘテロ接合を形成した。この単純な方法では変換効率がとても低いが、液面に浮遊状態のまま温水で SDBS を除去したうえでセル化すると 7.2%の変換効率を得られた。さらにセル上の CNT 膜に濃硝酸をピペットで滴下して除去すると、CNT が p ドープされ、変換効率が 9.6%まで向上した。このセルの受光面は灰色であり光を十分には吸収していないことがわかる(Fig. 5)。そこで Si 太陽電池で知られている Si 表面のテクスチャエッチング技術を n-Si 表面に適用すると、光吸収が增強されて受光面が黒色に変わり、変換効率も 9.5–10.4%に向上した。

今回は $\phi 2$ mm と小さな受光面で単結晶 n-Si 基板を用いた結果であるが、今後は金属グリッド電極を併用して受光面を cm スケールに拡大するとともに、急速融液蒸着・その場結晶化法による Si 膜へと適用し、フレキシブル太陽電池の実現を目指す。

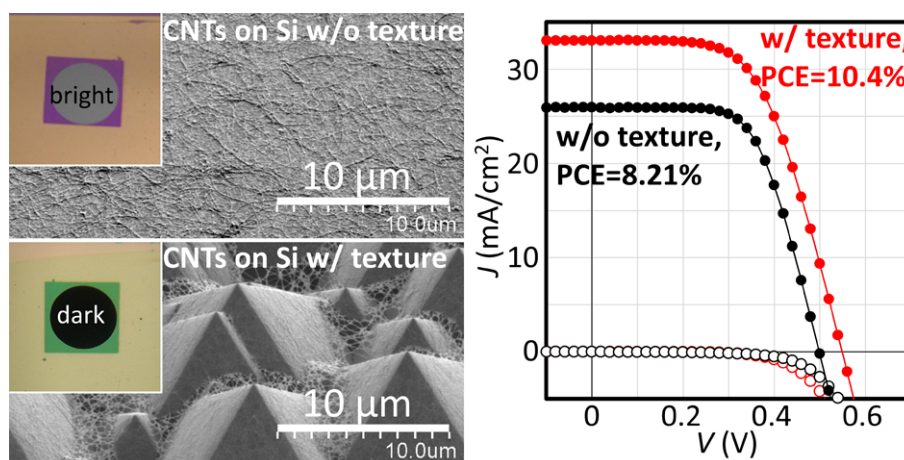


Fig. 5 – 市販 CNT の分散・塗布膜の n-Si ウェハへの貼り付けによる太陽電池の簡易作製と表面テクスチャによる発電効率向上(Muramoto, et al., RSC Adv. 2016).

3. 共同研究者

大沢利男 (ナノ・ライフ創新研究機構・次席研究員)

杉目恒志 (高等研究所・助教)

4. 研究業績

4.1 学術論文

- C. Takazawa, M. Fujita, K. Hasegawa, A. Lukianov, X. Zhang, S. Noda, and M. Ihara*, "Nano-scale smoothing of double layer porous Si substrates for detaching and fabricating low cost, high efficiency monocrystalline thin film Si solar cell by zone heating recrystallization," IEEE Trans. 75 (31), 11-23 (2017).
- K. Funahashi, N. Tanaka, Y. Shoji*, N. Imazu, K. Nakayama, K. Kanahashi, H. Shirae, S. Noda, H. Ohta, T. Fukushima*, and T. Takenobu*, "Remarkably air- and moisture-stable hole-doped carbon nanotube films achieved by a boron-based oxidant," Appl. Phys. Express 10, 035101-1-4 (2017).
- H. Shirae, K. Hasegawa, H. Sugime, E. Yi, R. M. Laine, and S. Noda*, "Catalyst nucleation and carbon nanotube growth from flame-synthesized Co-Al-O nanopowders at ten-second time scale," Carbon 114, 31-38 (2017).
- T. Liu, K.C. Kim, B. Lee, Z. Chen, S. Noda, S.S. Jang, and S.W. Lee*, "Self-polymerized dopamine as an organic cathode for Li- and Na-ion batteries," Energy Environ. Sci. 10, 205-215 (2017).
- E. Muramoto, Y. Yamasaki, F. Wang, K. Hasegawa, K. Matsuda, and S. Noda*, "Carbon nanotube-silicon heterojunction solar cells with surface-textured Si and solution-processed carbon nanotube films," RSC Adv. 6 (96), 93575-93581 (2016).
- B. Lee, C. Lee, T. Liu, K. Eom, Z. Chen, S. Noda, T. F. Fuller, H. D. Jang,* and S. W. Lee*

"Hierarchical networks of redox-active reduced crumpled graphene oxide and functionalized few-walled carbon nanotube for rapid electrochemical energy storage," *Nanoscale* **8** (24), 12330-12338 (2016).

- K. Hasegawa and S. Noda*, "Lithium ion batteries made of electrodes with 99 wt% active materials and 1 wt% carbon nanotubes without binder or metal foils," *J. Power Sources* **321**, 155-162 (2016).
- M. Narubayashi, Z. Chen, K. Hasegawa, and S. Noda*, "50–100- μ m-thick pseudocapacitive electrodes of MnO₂ nanoparticles uniformly electrodeposited in carbon nanotube papers," *RSC Adv.* **6** (47), 41496-41505 (2016).
- Y. Yamasaki, K. Hasegawa, T. Osawa, and S. Noda*, "Rapid vapour deposition and in situ melt crystallization for 1-min fabrication of 10- μ m-thick crystalline silicon films with a lateral grain size of over 100 μ m," *CrystEngComm* **18** (19), 3404-3410 (2016).

4.2 総説・著書

- 丸山茂夫監修「カーボンナノチューブ・グラフェンの応用研究最前線」エヌ・ティー・エス (2016), 野田優「1.1.1.2 流動層 CVD」pp. 20-26.

4.3 招待講演

- 野田 優 「簡易・高速プロセスによるカーボンナノチューブ自立膜の作製と革新的次世代電池の創製」"Simple and fast fabrication of carbon nanotube-base self-supporting electrodes for innovative next generation rechargeable batteries," 日本化学会第 97 春季年会, ATP 招待講演 1E9-11, 慶應義塾大学 日吉キャンパス, 神奈川県横浜市, 2017 年 3 月 16 日.
- 野田 優 「カーボンナノチューブの合成・機能化とエネルギーデバイス応用」"Production and functionalization of carbon nanotubes for energy devices," 第 52 回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム, 特別講演 2S-7, 東京都文京区, 2017 年 3 月 2 日.
- Suguru Noda, "Efficient production of carbon- and silicon-based materials for solar-cells and rechargeable batteries," 7th A3 Symposium on Emerging Materials: Nanomaterials for Electronics, Energy and Environment, I-33, Lotte Buyeo Resort, Korea, Nov. 2, 2016.
- Suguru Noda, "Production and functionalization of carbon nanotubes for electrically conductive thin films and electrochemically capacitive thick films," 4th Carbon Nanotube Thin Film Electronics and Applications Satellite (CNTFA16), S3-4, University of Vienna, Austria, Aug. 13, 2016.
- Suguru Noda, "Efficient production of carbon nanotubes and their hybrid materials for electric energy storage," Nature Conference on Materials for Energy 2016, Wuhan University of Technology, Wuhan, China, June 12, 2016.
- Suguru Noda, "Fluidized-bed production of sub-millimeter-long carbon nanotubes and their application to electrochemical energy storage devices," Nanotechnology Materials and Devices (NMD) Workshop, University of Dayton River Campus, Dayton, OH, USA, May 24, 2016.
- 野田 優「カーボンナノチューブの触媒成長の理解と用途に合わせたカスタム合成」 化学工学会 高度生産システム検討委員会 エチレン分科会, 林野会館, 東京都文京区, 2016 年 6 月 3

日.

4.4 学会および社会的活動

- °Keisuke Hori, Kei Hasegawa, Toshiyuki Momma, and S. Noda, "Carbon nanotube sponge-based sulfur cathode for lithium-sulfur batteries," 4th Waseda-DGIST Workshop on Electrochemistry, Dec. 19-21, Daegu Gyeongbuk Institute of Science and Technology, Daegu, Korea, 2016 (poster) (Best Presentation Award).
- °Michiko Edo, Hisashi Sugime, and Suguru Noda, "Combinatorial screening of binary metal catalyst for chirality-selective growth of single-wall carbon nanotubes," 7th A3 Symposium on Emerging Materials: Nanomaterials for Electronics, Energy and Environment, P-34, Lotte Buyeo Resort, Korea, Nov. 1, 2016 (poster).
- °Yukuya Nagai, Kei Hasegawa, and Suguru Noda, "Tens-second epitaxy of Cu on repeatedly used sapphire for practical production of high-quality graphene," 7th A3 Symposium on Emerging Materials: Nanomaterials for Electronics, Energy and Environment, P-33, Lotte Buyeo Resort, Korea, Nov. 1, 2016 (poster).
- °Kei Hasegawa and Suguru Noda, "Lithium ion batteries made of electrodes with 99 wt% active materials and 1 wt% carbon nanotubes without binder or metal foils," PRiME 2016 (Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-State Science), A03-0269, Honolulu, Hawaii, USA, Oct. 3, 2016.
- °Kaito Kanahashi, Kazuma Funahashi, Takuya Miyauchi, Naoki Tanaka, Yoshiaki Shoji, Masatou Ishihara, Masataka Hasegawa, Ko Nakayama, Hiroyuki Shirae, Suguru Noda, Hiromichi Ohta, Takanori Fukushima, and Taishi Takenobu, "Air-stable carrier doping into nano-carbon materials by extraordinary molecular Lewis acid," The Seventeenth International Conference on the Science and Application of Nanotubes and low-dimensional materials (NT16), I10, University of Vienna, Austria, Aug. 11, 2016.
- °Sachie Akiba, Masaki Kosaka, Kei Hasegawa, and Suguru Noda, "Multilayer graphene on SiO₂: direct formation by "etching-precipitation" and conductivity enhancement by FeCl₃ intercalation," The Seventeenth International Conference on the Science and Application of Nanotubes and low-dimensional materials (NT16), A35, University of Vienna, Austria, Aug. 8, 2016.
- °Soichiro Hachiya, Zhongming Chen, Kosuke Kawabata, Kei Hasegawa, Toshio Osawa, and Suguru Noda, "Fluidized-bed production of submillimeter-long single-wall carbon nanotubes using C₂H₄ and CO₂ feed gas," The Seventeenth International Conference on the Science and Application of Nanotubes and low-dimensional materials (NT16), A19, University of Vienna, Austria, Aug. 8, 2016.
- °S. Noda, "Efficient production of carbon nanotubes and their hybrid materials for electric energy storage," Industrial Technology Research Institute (ITRI), Hsinchu, Taiwan, June 30, 2016 (seminar).
- °S. Noda, "Efficient production of carbon nanotubes and their hybrid materials for electric energy storage," National Taiwan University of Science and Technology, Taipei, Taiwan, June 29, 2016 (seminar, hosted by Prof. Wei-Hung Chiang).

- °S. Noda, "Efficient production of CNTs and their hybrid materials for electrochemical energy storage," Georgia Institute of Technology, Atlanta, GA, USA, May 25, 2016 (seminar, hosted by Prof. Seung Woo Lee).
- ○赤木 大二郎, 久富 隆史, 佐々木 豊, 青井 慈喜, 片山 正士, 嶺岸 耕, 野田 優, 堂免 一成「カーボンナノチューブ基板を用いた水分解用 Ta₃N₅ 薄膜光アノードの開発」"Development of Ta₃N₅ thin film photoanodes for water splitting based on carbon nanotube substrates," 日本化学会第 97 春季年会, A8, 慶應義塾大学 日吉キャンパス, 神奈川県横浜市, 2017 年 3 月 18 日.
- ○三浦 正太, 杉目 恒志, 太田 アウン, 大島 久純, 野田 優 「ミリメートル長カーボンナノチューブのアルミニウム箔上への直接合成」 "Direct synthesis of millimeter-tall carbon nanotube arrays on aluminum foils," 化学工学会第 82 年会, PE384, 芝浦工業大学, 東京都江東区, 2017 年 3 月 8 日 (poster) (最優秀学生賞).
- ○吉田 昌広, 大沢 利男, 杉目 恒志, 野田 優 「セラミックビーズへの触媒の気相担持と長尺カーボンナノチューブの流動層合成」 "Preparation of catalysts on ceramic beads by dry process and fluidized-bed synthesis of long carbon nanotubes," 化学工学会第 82 年会, PE379, 芝浦工業大学, 東京都江東区, 2017 年 3 月 8 日 (poster).
- ○大橋 慧, 秋葉 祥恵, 杉目 恒志, 大沢 利男, 野田 優 「絶縁体基板上での金属薄膜のクロロホルムとの反応によるグラフェンへの変換」 "Converting metal to graphene films on insulating substrates by reaction with CHCl₃," 化学工学会第 82 年会, PE375, 芝浦工業大学, 東京都江東区, 2017 年 3 月 8 日 (poster).
- ○佐藤 俊裕, 杉目 恒志, 野田 優 「酸化剤添加によるカーボンナノチューブ合成の安定化: 水蒸気と二酸化炭素」 "Stabilizing carbon nanotube synthesis by oxidizing additives: H₂O vs CO₂," 化学工学会第 82 年会, PE371, 芝浦工業大学, 東京都江東区, 2017 年 3 月 8 日 (poster) (優秀学生賞).
- ○並木 克也, 杉目 恒志, 大沢 利男, 野田 優 「浮遊触媒化学気相成長法による単層カーボンナノチューブとその繊維状集合体の連続合成」 "Continuous production of single-wall carbon nanotubes and their fibers by floating catalyst chemical vapor deposition," 化学工学会第 82 年会, PE365, 芝浦工業大学, 東京都江東区, 2017 年 3 月 8 日 (poster).
- ○岡田 翔平, 杉目 恒志, 大沢 利男, 片岡 祥平, 五十嵐 達也, 野田 優 「単層カーボンナノチューブの火炎合成と触媒供給・反応場制御」 "Flame-synthesis of single-wall carbon nanotubes: controlling catalyst supply and reaction field," 化学工学会第 82 年会, PE359, 芝浦工業大学, 東京都江東区, 2017 年 3 月 8 日 (poster) (優秀学生賞).
- ○前田 里沙, 杉目 恒志, 大沢 利男, 野田 優 「ビーズ上への触媒の湿式担持とサブミリメートル長カーボンナノチューブの流動層合成」 "Wet-preparation of catalyst on beads and fluidized-bed synthesis of sub-millimeter-long carbon nanotubes," 化学工学会第 82 年会, PC256, 芝浦工業大学, 東京都江東区, 2017 年 3 月 7 日 (poster).
- ○富永 達也, 杉目 恒志, 太田 アウン, 大島 久純, 野田 優 「カーボンナノチューブ-Al 箔複合集電体の開発と電気化学キャパシタ応用」 "Hybrid current collectors of carbon nanotubes and Al foils for electrochemical capacitors," 化学工学会第 82 年会, PC254, 芝浦工業大学, 東京都江東区, 2017 年 3 月 7 日 (poster).
- ○Suguru Noda, "Engineering carbon nanotube synthesis: catalyst screening, identification

of reactive species, and rational reactor design," 化学工学会第 82 年会, E225, 芝浦工業大学, 東京都江東区, 2017 年 3 月 7 日(requested talk).

- ○橋爪 裕太, 青井 慈喜, 杉目 恒志, 大沢 利男, 野田 優 「急速蒸着法による Si-Cu 自立膜の高速作製とリチウム二次電池負極応用」 "Fabrication of Si-Cu self-supporting films by rapid vapor deposition and their application to lithium secondary battery anodes," 化学工学会第 82 年会, PA156, 芝浦工業大学, 東京都江東区, 2017 年 3 月 6 日(poster) (学生奨励賞).
- ○石嶋 直也, 藤田 誠, 大沢 利男, 杉目 恒志, 野田 優 「耐熱基材上への急速蒸着と機械剥離による太陽電池用大粒径多結晶 Si 膜の作製」 "Fabrication of large grain polycrystalline Si films for solar cells by rapid vapor deposition on and mechanical detachment from heat-resistant substrates," 化学工学会第 82 年会, PA157, 芝浦工業大学, 東京都江東区, 2017 年 3 月 6 日(poster).
- ○松浦 明, 高澤 千明, 藤田 誠, 長谷川 馨, 野田 優, 伊原 学 「単結晶薄膜 Si 太陽電池作製のための 2 層多孔質 Si 基板のナノ表面制御と超高速成膜の評価」 "Evaluation of nanosurface control and ultra high speed deposition on double porous Si substrate for fabricating monocrystalline thin film Si solar cell," 化学工学会第 82 年会, PA159, 芝浦工業大学, 東京都江東区, 2017 年 3 月 6 日(poster).
- ○本田 陽一郎, 山片 豪, 野田 優 「カーボンナノチューブとの複合化によるチタン酸リチウムの充放電速度の向上」 "Enhancing rate performance of lithium titanate by hybridizing with carbon nanotubes," 化学工学会第 82 年会, PA163, 芝浦工業大学, 東京都江東区, 2017 年 3 月 6 日(poster).
- ○浜田 航綺, 杉目 恒志, 野田 優 「ハロゲンガスによる多様なカーボンナノチューブからの触媒金属の除去」 "Removing catalyst metals from various carbon nanotubes by halogen gas," 第 52 回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム, 3P-16, 東京都文京区, 2017 年 3 月 3 日 (poster).
- ○小林 峻司, 長谷川 馨, 杉目 恒志, 大堀 真直, 塩見 淳一郎, 周 暁松, 二瓶 瑞久, 野田 優 「熱界面材料に向けた銅箔上のカーボンナノチューブの垂直配向成長と構造制御」 "Synthesis and structure control of vertically-aligned carbon nanotubes on Cu foils for thermal interface materials," 第 52 回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム, 3P-8, 東京都文京区, 2017 年 3 月 3 日 (poster).
- ○北川 紗映, 杉目 恒志, 野田 優 「基板上 CNT 合成と集合形態制御、電子エミッタ応用」 "Synthesis and morphology control of carbon nanotubes on substrate for electron emitter application," 第 52 回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム, 2P-19, 東京都文京区, 2017 年 3 月 2 日 (poster).
- ○永井 款也, 長谷川 馨, 野田 優 「一酸化炭素からのグラフェンの熱力学的制御合成」 "Thermodynamically controlled synthesis of graphene from carbon monoxide," 第 52 回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム, 1P-22, 東京都文京区, 2017 年 3 月 1 日 (poster).
- ○蜂谷 宗一郎, 陳 忠明, 川端 孝祐, 長谷川 馨, 大沢 利男, 野田 優 「高濃度エチレン原料からのサブミリメートル長カーボンナノチューブの高収率流動層合成」 "Fluidized-bed synthesis of sub-millimeter-long carbon nanotubes at high yield from concentrated ethylene source," 第 52 回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム, 1P-15,

東京都文京区, 2017 年 3 月 1 日 (poster).

- ○北川 紗映, 杉目 恒志, 野田 優「カーボンナノチューブの金属メッシュ上合成、集合形態制御と電子エミッタ応用」 化学工学会 福島大会 2016, E122, コラッセふくしま, 福島県福島市, 2016 年 11 月 25 日 (学生賞銅賞).
- ○高島 麻実, 長谷川 馨, 大沢 利男, 周 暁松, 二瓶 瑞久, 野田 優「カーボンナノチューブのピラー成長と異方性導電フィルム応用」 化学工学会 福島大会 2016, D126, コラッセふくしま, 福島県福島市, 2016 年 11 月 25 日 (学生賞銅賞).
- ○葛原 颯己, 成林 美里, 野田 優「カーボンナノチューブ・活性炭・MnO₂ の複合化による電気化学キャパシタ電極開発」 化学工学会 福島大会 2016, D124, コラッセふくしま, 福島県福島市, 2016 年 11 月 25 日 (学生賞銅賞).
- ○Ryo Yamada, Hisashi Sugime, Toshio Osawa, and Suguru Noda, "Thermal interface materials of vertically aligned carbon fibers embedded densely in polymer matrix" 「高分子マトリックス中に炭素繊維を垂直配向・高密度充填した熱界面材料の開発」 第 51 回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム, 2P-38, 北海道札幌市, 2016 年 9 月 8 日 (poster).
- ○Michiko Edo, Hisashi Sugime, and Suguru Noda, "Combinatorial screening of binary metal catalyst for chirality-selective growth of single-wall carbon nanotubes" 「二元系触媒のコンビナトリアル探索による単層カーボンナノチューブのカイラリティ選択成長」 第 51 回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム, 2P-16, 北海道札幌市, 2016 年 9 月 8 日 (poster) (若手奨励賞).
- ○野田 優「夢の材料・デバイスを現実に仕上げる道筋を考える」 化学工学会 第 48 回秋季大会, A218, 徳島大学, 徳島県徳島市, 2016 年 9 月 7 日.
- ○青井 慈喜, 長谷川 馨, 野田 優「Si-Cu/カーボンナノチューブ/Cu 複合電極の急速蒸着とリチウム二次電池負極応用」 化学工学会 第 48 回秋季大会, M215, 徳島大学, 徳島県徳島市, 2016 年 9 月 7 日 (CVD 反応分科会・学生奨励賞).
- ○永井 款也, 長谷川 馨, 野田 優「再利用サファイア基板上への Cu の急速エピタキシーと CVD によるグラフェンの精密合成」 化学工学会 第 48 回秋季大会, M205, 徳島大学, 徳島県徳島市, 2016 年 9 月 7 日 (CVD 反応分科会・学生奨励賞).
- ○高澤 千明, 藤田 誠, 長谷川 馨, Lukianov Anatolii, 野田 優, 伊原 学「単結晶薄膜 Si 太陽電池作製に向けたエピタキシャル成長用ポーラス Si のナノ表面平滑化」 化学工学会 第 48 回秋季大会, D202, 徳島大学, 徳島県徳島市, 2016 年 9 月 7 日.

5. 研究活動の課題と展望 (MS ゴシック、太字、11 ポイント)

当プロジェクトの研究内容は、以下の 4 項目に大別される。科研費などの公的プロジェクトおよび民間企業との産学共同研究により、積極的に推進する。

①CNT の低コスト・大量合成を目指した三次元プロセスの開発：流動層 CVD 法、浮遊触媒 CVD 法、火炎合成法、浮遊担持触媒 CVD 法などに取り組んでいる。プロセスの高温化による結晶性と生成速度の向上、触媒粒子形成の精密制御による CNT 直径の低減、触媒導入量の向上と触媒の長寿命化による CNT 合成収率の向上、および触媒の高速担持によるプロセス全体での生産性向上に、引き続き取り組む。

②CNT のデバイス基板上直接合成とデバイス応用を目指した二次元プロセスの開発：熱界面

材料、熱交換部材、異方性導電膜、電子エミッタなどの平面型電子デバイスは、CNTの使用量が少なく半導体/金属制御などの精密制御も不要なため、実用化に近い応用先である。しかしCNTの集合形態で特性が大きく変わるため、デバイス基板上にCNT構造体を短時間に直接形成する技術の開発に引き続き取り組む。

③CNT、グラフェン、シリコン膜の作製と太陽電池への応用：CNTおよびグラフェンの薄膜は透明性と導電性を両立する。CNTおよびグラフェンの結晶性の向上と接合抵抗の低減により、より導電性に優れた薄膜を開発する。また、上述の急速融液蒸着・その場結晶化法による大粒径シリコン膜の作製にて、シリコン膜を成長基板から分離し成長基板を再利用する技術を開発する。これらの技術をあわせ、安定・柔軟・軽量なフレキシブル結晶シリコン膜太陽電池の実現を目指す。

④CNT厚膜を用いたキャパシタ・二次電池の開発：CNTスポンジ膜による電極開発を、チタン酸リチウム、オリビン酸鉄リチウム、硫黄、シリコンなど多様な活物質で推進する。これらを用いフルセルを開発、セルのトータル性能向上を目指す。特に、飛躍的に高容量な硫黄正極とシリコン負極を用いた高容量フルセルに、電池の専門家の協力を得て挑戦する。