

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) Al シート上へのミリメートル長 CNT 垂直配向膜の直接合成 (Miura, et al., Carbon 2018)

株式会社デンソーとの共同研究により、Al シート上への CNT 直接合成技術を開発した。Al は高い電気伝導率、熱伝導率と、低密度、良好な成型加工性を有し、電気配線や電池電極、放熱部材、構造材など多様な用途に用いられている。成型加工の微細化も進んでいるが、サブミリメートル以下の機械加工は難しい。一方で、CNT も高い電気伝導率、熱伝導率と、低密度を有し、しかも自己組織的に集合形態を制御可能である。そこで Al 基材上に触媒を担持し化学気相成長(CVD)法により CNT 垂直配向膜を直接形成する技術の開発を目的とした。Fig. 1 左に、CNT 高さ と CVD 時間の関係を示す。既往研究 (●) では CNT 高さは 0.1 mm までに留まっていることが分かる。Al は融点が 660 °C と低く CVD 温度も 600 °C 程度と低く保つ必要があり、CNT の成長速度が 1 $\mu\text{m}/\text{min}$ 程度と小さいこと、また CVD 時間を増やすと触媒が失活してしまうことが原因である。我々も未処理の Al シート上にスパッタで Fe を平均膜厚 2.2 nm 担持し通常の CVD を行ったところ同様の結果を得たが (Δ)、CVD ガスに CO_2 を添加することで触媒寿命を大きく伸ばせることを見出した (\circ)。10 時間の CVD にて 1 mm 超の CNT 高さを実現した (Fig. 1 右)。

CVD 時間を変えることで、サブ μm から 1 mm まで CNT 高さを自在に制御ができる。放熱部材応用では CNT を液体で濡らし乾燥することで、CNT 膜を壁状に収縮しサブ mm 間隔でフィン構造を作れることを確認している。また、CNT 垂直配向膜は内部にサブ μm の空隙を有しているため、リチウムイオン電池での 3 次元正極集電体としての応用も有望である。CVD 時間が長いことが実用上の課題だが、高濃度炭素源と触媒原料の同時供給により CNT 成長の高速化と持続が可能であることを確認している。

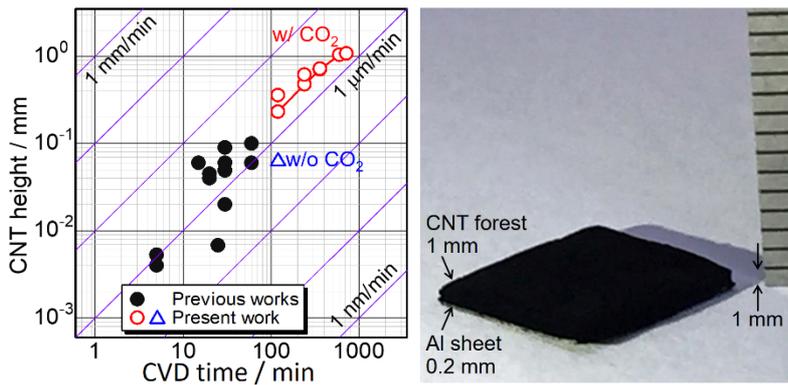


Fig. 1 – Al シート上での CNT 成長の高さと CVD 時間の関係 (左) および本研究で実現した Al シート上の高さ 1 mm の CNT 垂直配向膜 (右) (Miura, et al., Carbon 2018).

(2) 良質なグラフェン合成の低コスト・短時間化 (Nagai, et al., ACS Omega 2017)

グラフェンはグラファイトの一原子層にあたる 2 次元ナノ材料で、膨大な注目を集めてきた。近年、Cu 箔を触媒に 1000 °C 前後の高温化で CH₄ を分解する CVD 法により、単層グラフェンを任意サイズで合成可能となった。しかし得られるグラフェンは多結晶膜であり、Cu 箔も多結晶のためグラフェンの結晶子の方位も面内方向にランダムである。そこで、単結晶触媒を用いた良質なグラフェン合成も盛んに研究されている。単結晶 Cu は高価なため、c 面サファイア上に Cu をエピタキシーする技術が開発され、それを触媒とした CVD により面内結晶方位の揃った良質なグラフェンの合成が実現している。しかし、スパッタ法等の従来法でのエピタキシーには通常 1 時間程度の長時間が必要で、高価なサファイア基板は使い捨てで、研究用サンプルの合成に留まっている。

我々は良質なグラフェンをより実用的に合成すべく、高速エピタキシーとサファイア基板の再利用技術を開発した。真空蒸着では通常は蒸着源の Cu を融点 1085 °C の近傍まで加熱するが、我々は融点より大幅に高温の 1700 °C 以上に加熱し蒸気圧を高め、高い製膜速度を得る急速蒸着(RVD)法を提唱している。この方法で 10–30 s で 1–3 μm の Cu 膜を蒸着、c 面サファイア基板を 400 °C に加熱しておくことで Cu のエピタキシーを実現した (Fig. 2)。この Cu 膜上に CVD 法でグラフェンを合成、SiO₂/Si 基板へ転写した。サファイア基板上の Cu 膜を H₂O₂/H₂SO₄ 溶液でエッチング除去し、空気酸化処理をして基板を再生、Cu のエピタキシーに 5–6 回の再利用を実現した。

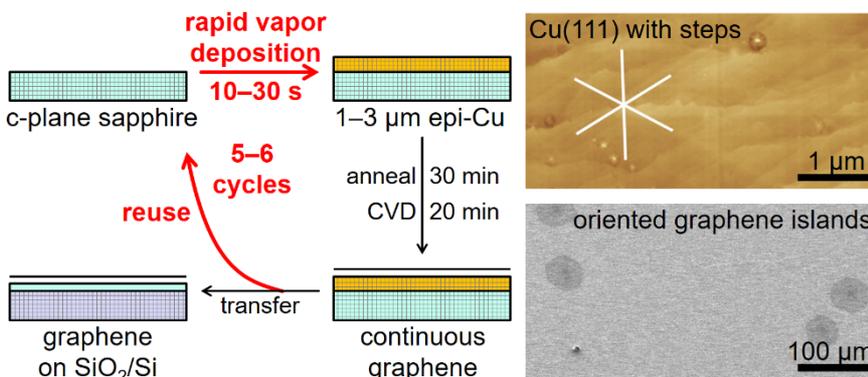


Fig. 2 – サファイア基板への Cu 膜高速エピタキシー、グラフェン CVD 合成、グラフェン転写とサファイア基板再利用サイクル (左) および得られたエピタキシャル Cu 膜表面の AFM 像と面内方位の揃ったグラフェンドメインの SEM 像 (右) (Nagai, et al., ACS Omega 2017).

(3) ガス中蒸発法による Si 粒子の数秒合成および CNT との複合化によるリチウム二次電池負極の開発 (Kowase, et al., J. Power Sources 2017)

リチウムイオン電池の負極として黒鉛は長らく用いられてきたが、 LiC_6 と少量の Li しか取り込めず理論容量が 372 mAh/g と限られ、電池の高容量化に限界がある。それに対し Si は $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ や $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ と多量の Li を取り込み 10 倍の理論容量を持つため、盛んに研究されてきた。Si 負極は充放電時に 4–5 倍もの体積変化を示すため構造が崩壊し易く、ナノ構造化による長寿命化が図られてきた。SiH₄を原料とした CVD 法が広く検討されてきたが、本来、半導体デバイス用の技術であり、SiH₄は高価で爆発性で扱いが難しい課題も抱えている。加えてナノ材料は充填密度が低く、Si 質量基準では高容量なもの、電極質量・面積・体積あたりの容量は低い課題を抱えている。

本研究ではこれらの課題解決に取り組んだ。安価に入手可能なバルク Si を原料に、ガス中蒸発法により Si ナノ粒子を数秒で 20–60%と高収率に合成、雰囲気 Ar 圧の制御によりナノ粒子の粒径制御も実現した。また、Si ナノ粒子を自前の流動層法長尺 CNT とともにアルコール中に分散、吸引ろ過によりスポンジ状の CNT 自立膜中に Si ナノ粒子を閉じ込めた複合膜を作製した。さらに CVD 法で薄く炭素被覆することで、充放電 100 サイクル後に電極質量・面積・体積基準で 618 mAh/g , 0.644 mAh/cm^2 , 230 mAh/cm^3 と高い放電容量を実現した。

今後はこの CNT スポンジ集電体を他の正負極活性物質へと適用し、セル質量・体積基準で容量・出力に優れたフルセルの開発へと取り組んでいく。

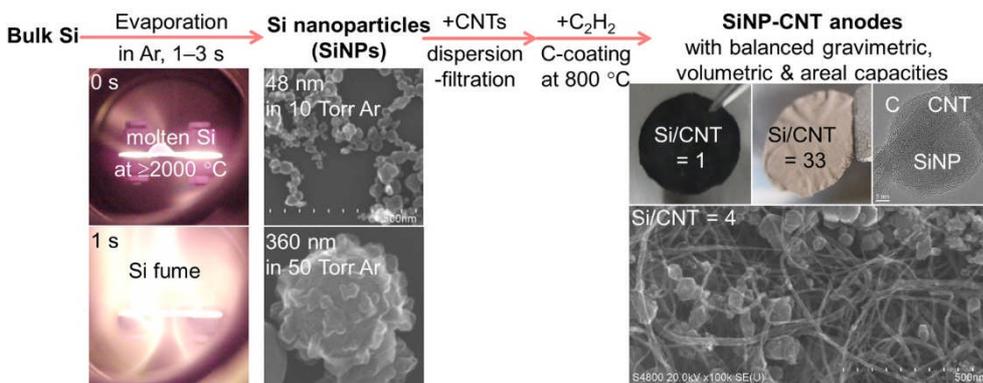


Fig. 3 – ガス中蒸発法による Si 粒子の数秒合成 (左) および CNT との複合化によるリチウム二次電池負極作製 (右) (Kowase, et al., J. Power Sources 2017).

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)
花田信子 (応用化学科・講師)

4. 研究業績

4.1 学術論文

- K. Hasegawa*, C. Takazawa, M. Fujita, S. Noda, and M. Ihara*, "Critical effect of nanometer-size surface roughness of a porous Si seed layer on defect density of epitaxial Si films for solar cells by rapid vapor deposition," CrystEngComm 20 (13), 1774-1778 (2018) (inside front cover). DOI:10.1039/c7ce02162c
- T. Liu, B. Lee, M. J. Lee, J. Park, Z. Chen, S. Noda, and S. W. Lee*, "Improved capacity of

redox-active functional carbon cathode by dimension reduction for hybrid supercapacitors," *J. Mater. Chem. A* 6 (8), 3367-3375 (2018). DOI:10.1039/C7TA10881H

- S. Miura, Y. Yoshihara, M. Asaka, K. Hasegawa, H. Sugime, A. Ota, H. Oshima, and S. Noda*, "Millimeter-tall carbon nanotube arrays grown on aluminum substrates," *Carbon* 130, 834-842 (2018). DOI:10.1016/j.carbon.2018.01.075
- Y. H. Kwon, J. J. Park, L. M. Housel, K. Minnici, G. Zhang, S. R. Lee, S. W. Lee, Z. Chen, S. Noda, E. S. Takeuchi, K. J. Takeuchi, A. C. Marschilok*, and E. Reichmanis*, "Carbon nanotube web with carboxylated polythiophene "assist" for high-performance battery electrodes," *ACS Nano* 12 (4), 3126-3139 (2018). DOI:10.1021/acsnano.7b08918
- L. Cui*, Y. Xue, S. Noda, and Z. Chen*, "Self-supporting S@GO-FWCNTs composite films as positive electrode for high-performance lithium-sulfur battery," *RSC Adv.* 8, 2260-2266 (2018). DOI:10.1039/C7RA10498G
- T. Kowase, K. Hori, K. Hasegawa, T. Momma, S. Noda*, "A-few-second synthesis of silicon nanoparticles by gas-evaporation and their self-supporting electrodes based on carbon nanotube matrix for lithium secondary battery anodes," *J. Power Sources* 363, 450-459 (2017). DOI:10.1016/j.jpowsour.2017.07.115
- Y. Nagai, A. Okawa, T. Minamide, K. Hasegawa, H. Sugime, and S. Noda*, "Ten-second epitaxy of Cu on repeatedly used sapphire for practical production of high-quality graphene," *ACS Omega* 2 (7), 3354-3362 (2017). DOI:10.1021/acsomega.7b00509

4.2 総説・著書

なし

4.3 招待講演

- 野田 優 「長尺カーボンナノチューブの流動層合成と二次電池三次元電極の創製」 第23回流動化・粒子プロセッシングシンポジウム, アクトシティ浜松, 静岡県浜松市, 2017年12月7日 (invited).
- 野田 優 「挑戦的技術の研究開発と評価の試み: 太陽電池の省資源・簡易製造」 化学工学会 関東支部 イブニングセミナー, 東京理科大学 森戸記念館, 東京都新宿区, 2017年11月17日 (invited).
- Suguru Noda, "Practical production and functionalization of carbon nanotubes for energy devices," 2017 International Conference on Functional Carbons (ICFC), 2B-4, National Taiwan University of Science and Technology (NTUST), Taipei, Taiwan, Nov. 2, 2017 (invited).
- 野田 優 「できかたを理解しうまく作る: カーボンナノチューブと蓄電デバイス」 東京大学 応化談話会, 東京大学 本郷キャンパス, 東京都文京区, 2017年5月10日 (invited).
- Suguru Noda, "Single-wall carbon nanotubes from supported and floating catalysts on substrates, in fluidized bed, and in gas-phase," Guadalupe Workshop VIII: Workshop on Nucleation and Growth Mechanisms of Single Wall Carbon Nanotubes, Bandera, TX, USA, Apr. 23, 2017 (invited).

4.4 受賞・表彰

- 永井 款也, 杉目 恒志, 野田 優 "Fast synthesis of graphene in three-dimensional reaction field by chemical vapor deposition," 化学工学会第 83 年会, PE388, 関西大学 千里山キャンパス, 大阪府吹田市, 2018 年 3 月 15 日 (優秀学生賞).
- 並木 克也, 杉目 恒志, 大沢 利男, 野田 優 "Gas-phase synthesis of single-wall carbon nanotubes by floating catalysts and analysis of reaction/flow fields," 化学工学会第 83 年会, PE383, 関西大学 千里山キャンパス, 大阪府吹田市, 2018 年 3 月 15 日 (優秀学生賞).
- 北川 紗映, 杉目 恒志, 野田 優 「カーボンナノチューブ-銅複合体の集合形態制御と、電子エミッタ応用」 "Fabrication of morphology controlled carbon nanotube-Cu composite for field electron emitter application," 化学工学会第 83 年会, PC254, 関西大学 千里山キャンパス, 大阪府吹田市, 2018 年 3 月 14 日 (学生奨励賞).
- 佐藤 俊裕, 杉目 恒志, 野田 優 「CO₂ 添加によるカーボンナノチューブ合成の均一化と高収率化」 化学工学会 東京大会 2017, E105, 早稲田大学 西早稲田キャンパス, 東京都新宿区, 2017 年 8 月 9 日(優秀学生賞).
- 前田 陽平, 岡田 翔平, 大沢 利男, 杉目 恒志, 堀越 蓉子, 伊藤 哲哉, 野田 優 「アセチレンブラック・カーボンナノチューブ複合体の気相連続合成プロセスの開発」 化学工学会 東京大会 2017, E101, 早稲田大学 西早稲田キャンパス, 東京都新宿区, 2017 年 8 月 9 日(学生奨励賞).
- 葛原 颯己, 野田 優 「カーボンナノチューブと 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 東京大会 2017, C116, 早稲田大学 西早稲田キャンパス, 東京都新宿区, 2017 年 8 月 9 日(学生特別賞).

4.5 学会および社会的活動

- 第 54 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 実行委員, 2018 年 3 月.
- 化学工学会 第 49 秋季大会 第 1 回 化学工学ビジョンシンポジウム「原料多様化・低炭素化時代の化学産業の将来像」オーガナイザー, 2017 年 9 月.
- 化学工学会 東京大会 2017 実行委員, 2017 年 8 月.
- 化学工学会 東京大会 2017 シンポジウム「エネルギー・資源の有効利用技術と社会実装」オーガナイザー, 2017 年 8 月.
- 早稲田応用化学会「第 5 回 未来社会創成フォーラム—低炭素社会に貢献する材料技術の最前線と展望—」主管, 2017 年 6 月.

5. 研究活動の課題と展望

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・軽量の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厚膜を用いた電気化学キャパシタ・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。