

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) CO₂ アシスト CVD 法によるミリメートル長・単層 CNT の大面積均一合成 (Sato, et al., Carbon 2018)

CNT の CVD 合成の際、微量の水蒸気を添加すると、触媒の炭化失活が抑えられ CNT が長尺成長することが知られている。炭素原料の利用効率が低い実験室規模では有効だが、微量の水蒸気の供給は難しく、また高濃度の炭素原料を高転化率で反応させた場合には水蒸気が枯渇する恐れもある。一方、水蒸気を高濃度に供給すると、触媒が酸化失活することも知られている。

本研究では H₂O よりも低活性な酸化剤である CO₂ に着目、CO₂ の高濃度供給による触媒失活抑制を検討した。CO₂ では $C(s) + CO_2(g) \rightleftharpoons 2CO(g)$ の反応による触媒の炭化失活抑制が期待される。0.3 vol% の低濃度 C₂H₂ を炭素源とし、50 ppmv H₂O を添加することで、Fe/AlO_x 触媒を用いて単層 CNT をミリメートル長に基板上に合成できる。1 cm² 角の基板 1 枚を用い、H₂O 濃度を 50, 150, 500 ppmv を変えたときの CNT の成長の様子と、CO₂ 濃度を 0.3, 1, 3 vol% と変えたときの成長の様子を比較することで、H₂O 50 ppmv と CO₂ 0.3–1 vol% がほぼ同等の効果を持つことを確認した。続けて、基板を 18 枚に増やして合成検討を行った。50 ppmv H₂O では H₂O が速やかに枯渇し、3 枚目以降の基板では CNT はほとんど成長しなかった。一方、1 vol% CO₂ では CO₂ は枯渇せず、18 枚すべての基板上に CNT が成長した。炭素原料組成が変化することで基板間の CNT 成長量に違いが出たため、C₂H₂ および C₂H₄ 炭素原料濃度を検討、0.3 vol% C₂H₂ と 3 vol% C₂H₄ の混合原料により、上流では C₂H₂ から、下流では C₂H₄ から主に CNT を成長させることで、18 枚の全ての基板上への CNT の均一合成を実現した。

本研究は、科学研究費補助金・新学術領域研究(JP25107002)および JX エネルギー 2016 年度若手研究助成(代表：杉目恒志)の成果である。

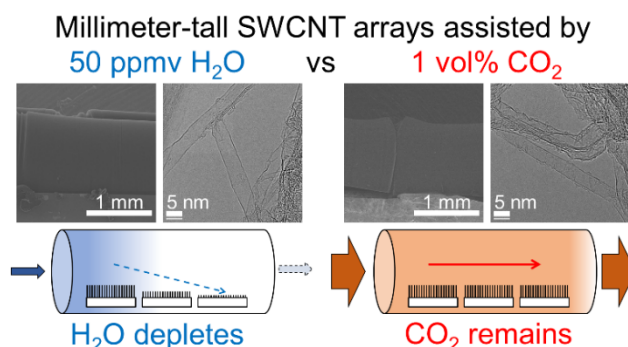


Fig. 1 – CO₂アシスト CVD 法による長尺 CNT の大面積基板上均一合成と、水蒸気アシスト CVD 法との比較 (Sato, et al., Carbon 2018).

(2) 火炎アシスト CVD 法による直径 1 nm の単層 CNT の気相連続合成 (Okada, et al., Carbon 2018)

CNT の合成法の一つに、触媒ナノ粒子を気相分散状態で反応器に連続供給する浮遊触媒 CVD 法がある。この方法は直径 150 nm 程度の気相成長炭素繊維の量産に実績がある。この方法は高結晶性の単層 CNT も合成できるが、個々の単層 CNT の質量は同じ長さの気相成長炭素の 1 万分の 1 程度の質量しかないので、量産は実現していない。触媒粒子を高密度に反応器に供給すると、微小な触媒粒子は気相で速やかに凝集してしまい、単層 CNT を合成できない。

そこで我々では、予混合火炎を用いて触媒原料のフェロセンを 1 ミリ秒と短時間に分解し、燃焼ガスを CVD 原料ガスと混合して約 1000 °C へ 1 ミリ秒と瞬時に冷却して触媒粒子を高密度に発生し、同時に CVD ガスを約 1000 °C へ加熱して触媒粒子の凝集の時間を与えずに CNT を合成する方法を考案した。実際に Fig. 2 の装置を開発し、1 nm と小直径の高結晶性単層 CNT の連続合成を実現した。この方法では、火炎側方の触媒粒子核発生用ガスへの CNT 核発生用の高活性炭素源 (C₂H₄) の低濃度供給、火炎下流からの CNT 成長用の低活性炭素源 (CH₄) の高濃度供給などが有効であった。Fe 触媒粒子は現状、200 個に 1 個程度が単層 CNT を生成している状況であり、反応条件の最適化による触媒利用率の向上が重要である。

本研究は科学研究費補助金・挑戦的萌芽研究(JP25630358)で基礎開発を行った後、富士フイルム株式会社との共同研究へ展開したもので、日本国特許第 6418690 号(2018 年 10 月 19 日登録)および日本国特許第 6455988 号(2018 年 12 月 28 日登録)を取得した。

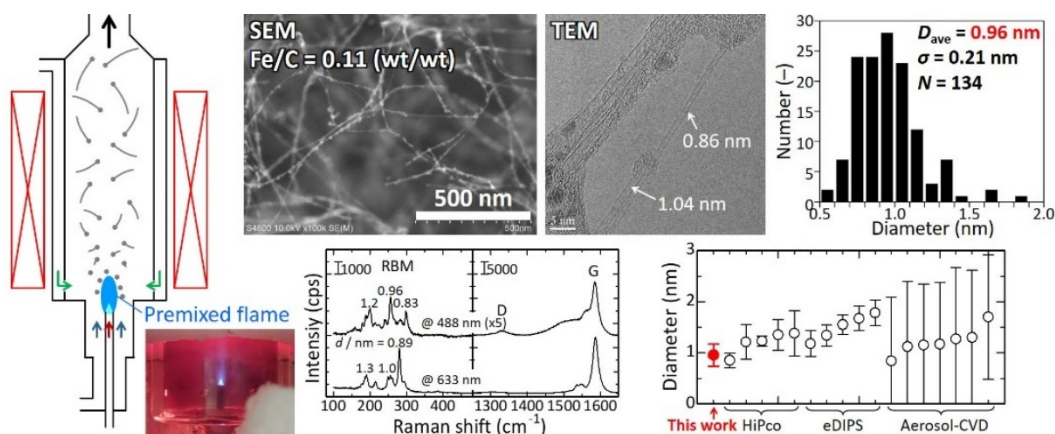


Fig. 2 – 火炎アシスト CVD 法による小直径単層 CNT の連続合成と、既存法による単層 CNT との直径比較 (Okada, et al., Carbon 2018).

(3) (Liang, et al., ACS Appl. Nano Mater. 2018).

金属ナノ粒子を酸化物担体に担持した担持触媒は、触媒の反応器への高密度充填と長時間利用に有効な方法である。しかし CNT 合成では触媒が徐々に粗大化して CNT 直径も増大、やがては触媒も失活してしまう。本研究では米国ミシガン大学の Richard Laine 教授らが開発した、火炎法 Ni-Al-O ナノパウダーの焼結による Ni-Al-O 膜を触媒に用い、還元により Ni ナノ粒子を Ni-Al-O 膜上に表面偏析させて CNT を合成し、続けて酸化により Ni ナノ粒子を NiO として Ni-Al-O 膜に固溶させ、このサイクルを繰り返す、「リセット可能な触媒」を開発した。Fig. 3 のように 1100 °C で三回の繰り返しサイクルを実現、各サイクルで同様の CNT を合成可能なことを示した。今後は CNT を回収して繰り返し合成することを目指す。

本研究は、米国ミシガン大学の Richard Laine 教授との国際共同研究の成果である。

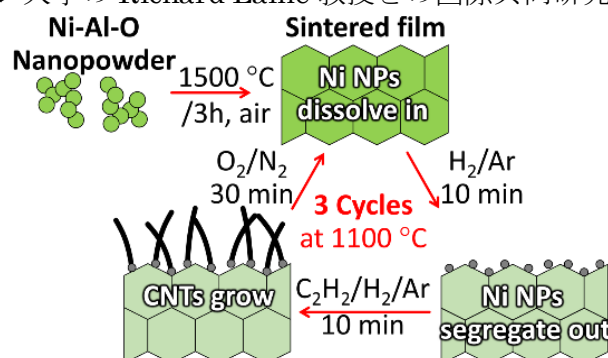


Fig. 3 – 表面偏析と固溶のサイクルを利用した金属ナノ粒子触媒のリセットと CNT の繰り返し合成 (Liang, et al., ACS Appl. Nano Mater. 2018).

(4) CNT スポンジ膜への硫黄包含による高容量密度リチウム二次電池正極の開発 (Hori, et al., J. Phys. Chem. C 2019)

携帯機器に加え、乗用車・航空機の電動化や再生可能エネルギーの利用拡大に向け、二次電池の容量向上が望まれている。Li-S 電池は非常に高い理論容量密度を持ち盛んに研究されている。硫黄正極は、通常は金属箔集電体上に硫黄と導電材とバインダーを塗布して作られるが、硫黄は導電性に乏しく活物質層を厚くすると性能が出ない。金属フォームや炭素繊維膜など三次元集電体を用いて活物質面積載量と面積基準容量を増やす試みも盛んだが、集電体が重く厚く質量および体積基準で容量が低下する。我々はスポンジ状 CNT 自立膜を三次元集電体に用い、S と CNT のみの "Simple is the best" の構造で非常に高い体積基準容量密度と優れた面積・質量基準容量密度を実現した。

本研究は、科学研究費補助金・基盤研究 (S) (JP 16H06368) の成果である。

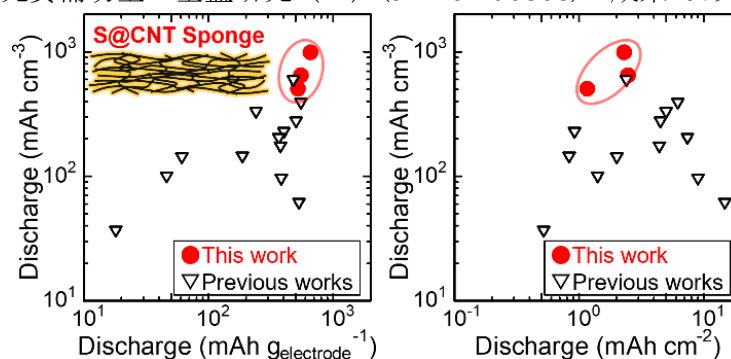


Fig. 4 – S を CNT スポンジ膜に包含した高容量密度 Li-S 電池正極 (Hori, et al., J. Phys. Chem. C 2019).

(5) グラフェンの CVD 合成の三次元化と短時間化 (Nagai, et al., Chem. Eng. Sci. 2019)

グラフェンは代表的な 2 次元ナノ材料として注目され、膨大な研究開発がなされてきた。Cu 箔を触媒に用いて、そのうえで CH₄ を熱分解する CVD 法により、単層グラフェンの膜を任意サイズで合成できるようになった。しかし、Cu の融点に近い 1000 °C 以上の高温で 1 時間前後の長時間の処理を行ってグラフェンを 1 枚ずつ合成するのが通常であり、生産性があまりにも低いのが課題である。

本研究では、Cu 箔をらせん状に巻くことで小さな反応器に大面積の Cu 箔を設置、また CH₄ よりも高活性な C₂H₄ を炭素源に用いることで、1.5 min と短時間の CVD によりグラフェン連続膜の合成を実現した。温度、C₂H₄ 分圧、H₂ 分圧、滞留時間を丁寧に制御することで、高い結晶性と導電性を実現、また Cu 箔の昇温・還元過程も短時間化することで、高温処理時間および反応器容積基準で非常に高い生産性を実現した。

本研究は科学研究費補助金・新学術領域研究(JP25107002)の成果であり、Chemical Engineering Science 誌の Featured cover article に選ばれ Front cover に掲載された。

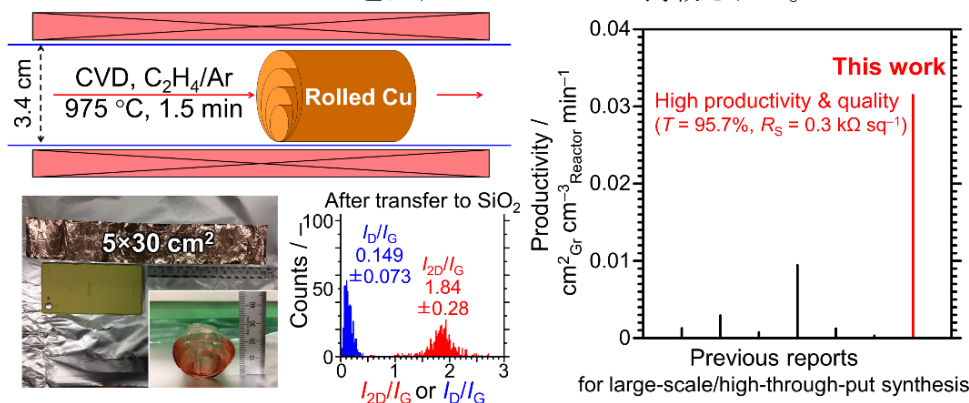


Fig. 5 – グラフェンの CVD 合成の三次元化と短時間化 (Nagai, et al., Chem. Eng. Sci. 2019).

(6) 多層グラフェン連続膜の誘電体基板上直接合成と膜厚制御 (Akiba, et al., Thin Solid Films 2019).

CVD 法によりグラフェンは任意サイズで合成可能となった。しかし、多くの応用では誘電体・絶縁体基板上への転写が必要であり、その際にグラフェンが損傷してしまう。また、配線材料等への応用では抵抗値を下げる必要があり、単層ではなく多層のグラフェンが重要となる。

本研究では、当研究室が開発したエッチング析出法を發展させ、層数制御した多層グラフェン連続膜の誘電体基板上への直接合成法を開発した。Fe ターゲットと C₂H₄/Ar ガスを用いた反応性スパッタリングにより SiO₂ 基板上へ Fe-C 膜を製膜、600–650 °C で Cl₂ ガスにより Fe をエッチング除去することで、グラフェンを SiO₂ 上に析出させた。この方法で、約 10~40 層の範囲で平均層数を制御、240 μΩ cm 程度の抵抗率を実現した。Fe 膜中の C 濃度制御がグラフェンの連続膜化と結晶性向上に重要であった。

本研究は科学研究費補助金・新学術領域研究(JP25107002)の成果である。

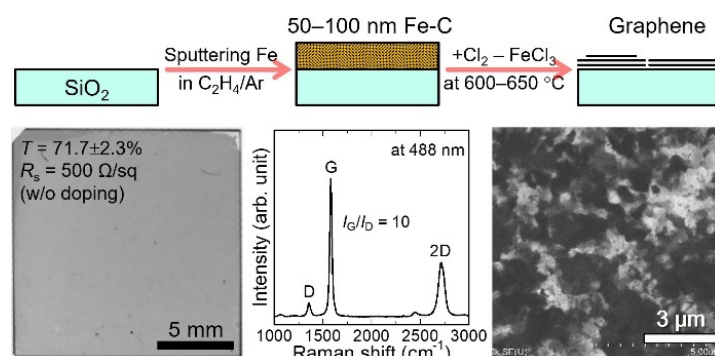


Fig. 6 – 多層グラフェン連続膜の誘電体基板上直接合成と膜厚制御 (Akiba, et al., Thin Solid Films 2019).

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・講師)

花田信子 (応用化学科・講師)

李墨宸 (理工学術院総合研究所・次席研究員)

TEAH, Heng Yi (理工学術院総合研究所・次席研究員)

門間聰之 (理工学術院・教授)

大野雄高 (名古屋大学・教授)

Richard Laine (米国ミシガン大学・教授)

4. 研究業績

4.1 学術論文

- S. Akiba, M. Kosaka, K. Ohashi, K. Hasegawa, H. Sugime, S. Noda*, "Direct formation of continuous multilayer graphene films with controllable thickness on dielectric substrates," Thin Solid Films 675, 136-142 (2019). DOI:10.1016/j.tsf.2019.02.035
- Y. Nagai, H. Sugime, and S. Noda*, "1.5 Minute-synthesis of continuous graphene films by chemical vapor deposition on Cu foils rolled in three dimensions," Chem. Eng. Sci. 201, 319-324 (2019) (Featured cover article). DOI:10.1016/j.ces.2019.02.038
- K. Hori, K. Hasegawa, T. Momma, and S. Noda*, "Volumetric discharge capacity 1 Ah cm⁻³ realized by sulfur in carbon nanotube sponge cathode," J. Phys. Chem. C 123 (7), 3951-3958 (2019). DOI:10.1021/acs.jpcc.8b10009
- R. Rao,* C.L. Pint, A.E. Islam, R.S. Weatherup, S. Hofmann, E.R. Meshot, F. Wu, C. Zhou, N. Dee, P.B. Amama, J. Carpena-Nunez, W. Shi, D.L. Plata, E.S. Penev, B.I. Yakobson, P.B. Balbuena, C. Bichara, D.N. Futaba, S. Noda, H. Shin, K.S. Kim, B. Simard, F. Mirri, M. Pasquali, F. Fornasiero, E.I. Kauppinen, M. Arnold, B.A. Cola, P. Nikolaev, S. Arepalli, H.-M. Cheng, D.N. Zakharov, E.A. Stach, J. Zhang, F. Wei, M. Terrones, D.B. Geohegan, B. Maruyama, S. Maruyama, Y. Li, W.W. Adams, and A.J. Hart, "Carbon nanotubes and related nanomaterials: critical advances and challenges for synthesis towards mainstream commercial applications," ACS Nano 12 (12), 11756-11784 (2018). DOI:10.1021/acsnano.8b06511

- B. Liang, E. Yi, T. Sato, S. Noda,* K. Sun, D. Jia, Y. Zhou, and R. M. Laine,* "Resettable heterogeneous catalyst: (re)generation and (re)adsorption of Ni nanoparticles for repeated synthesis of carbon nanotubes on Ni-Al-O thin films," ACS Appl. Nano Mater. 1, 5483-5492 (2018). DOI:10.1021/acsanm.8b00847
- H. Sugime,* T. Ushiyama, K. Nishimura, Y. Ohno, and S. Noda, "An interdigitated electrode with dense carbon nanotube forests on conductive supports for electrochemical biosensors," Analyst 143, 3635-3642 (2018). DOI:10.1039/C8AN00528A (open access)
- S. Okada, H. Sugime, K. Hasegawa, T. Osawa, S. Kataoka, H. Sugiura, and S. Noda*, "Flame-assisted chemical vapor deposition for continuous gas-phase synthesis of 1-nm-diameter single-wall carbon nanotubes," Carbon 138, 1-7 (2018). DOI:10.1016/j.carbon.2018.05.060 (open access)
- T. Sato, H. Sugime, and S. Noda*, "CO₂-assisted growth of millimeter-tall single-wall carbon nanotube arrays and its advantage against H₂O for large-scale and uniform synthesis," Carbon 136, 143-149 (2018). DOI:10.1016/j.carbon.2018.04.060 (open access)

4.2 総説・著書

なし

4.3 招待講演

- °Suguru Noda, "Production and functionalization of carbon nanotubes for energy devices," 1 & 2D Materials International Conference and Exhibition (1 & 2DM), Tokyo Big Sight, Koto-ku, Tokyo, Japan, Jan. 29-30, 2019 (keynote).
- °野田 優「CVD の二次元場から三次元場への展開 - 流動層法による高純度・長尺カーボンナノチューブの高収率合成」CVD 反応分科会主催第 29 回シンポジウム「流動層の基礎と CVD/ALD による粉体材料の機能化」東京工業大学キャンパス・イノベーションセンター, 東京都港区, 2018 年 11 月 9 日 (invited).
- °Suguru Noda, "Customizing carbon nanotube production using metallic foils, CO₂, and flame," 9th A3 Symposium on Emerging Materials: Nanomaterials for Electronics, Energy and Environment, Kyoto University, Uji, Kyoto, Japan, Oct. 29-31, 2018 (invited).
- °Suguru Noda, "Production and functionalization of carbon nanotubes for energy devices," 1st International Workshop on Nanocarbon Materials for Energy and Sustainability (NMES18), I2, Peking University, Beijing, July 15, 2018 (invited).
- °野田 優「カーボンナノチューブの各種合成法および流動層合成と展開」化学工学会関東支部 第 10 回ホットな話題の講習会「カーボンナノチューブ研究開発の現在と未来」, 産業技術総合研究所 つくば中央第 5 事業所, 茨城県つくば市, 2018 年 6 月 29 日 (invited).

4.4 受賞・表彰

- ○田中 秀明, 大橋 慧, 大沢 利男, 杉目 恒志, 野田 優 「触媒金属の乾式除去によるカーボンナノチューブの低損傷精製法の開発」 "Development of low-damage purification method of carbon nanotubes by dry removal of catalyst metals," 化学工学会第 84 年会, PE368 芝浦工業大学, 東京都江東区, 2019 年 3 月 15 日 (poster) (学生奨励賞).
- ○宗像 瀬文, 小林 峻司, 杉目 恒志, 小西 翔太, 塩見 淳一郎, 野田 優 「ガス中蒸発・粒子

堆積法による Ag エアロゲル膜の創製と熱界面材料応用」 "Creation of Ag aerogel films by gas-evaporation and particle-deposition for thermal interface materials," 化学工学会第 84 年会, PC253 芝浦工業大学, 東京都江東区, 2019 年 3 月 14 日 (poster) (優秀学生賞).

- ○吉江 優一, 堀 圭佑, 野田 優 「MnO₂ 担持カーボンナノチューブ自立膜を用いた Li-S 電池正極の開発」 "Development of Li-S battery cathode using self-supporting films of MnO₂-supported carbon nanotubes," 化学工学会第 84 年会, PC214 芝浦工業大学, 東京都江東区, 2019 年 3 月 14 日 (poster) (優秀学生賞).
- ○梶原 康輔, 杉目 恒志, 野田 優, 花田 信子 「MgH₂-カーボンナノチューブ複合体の水素貯蔵特性」 "Hydrogen sorption properties of MgH₂-carbon nanotube composite," 化学工学会第 84 年会, PA173 芝浦工業大学, 東京都江東区, 2019 年 3 月 13 日 (poster) (優秀学生賞).
- °Go Yamagata, Keisuke Hori, Yusuke Morikawa, Shinichi Nishimura, Atsuo Yamada, and Suguru Noda, "Lithium ion full cell with LiFePO₄ and Li₄Ti₅O₁₂ based on CNT 3D current collectors," 6th DGIST-Waseda Workshop on Electrochemistry, DGIST, Daegu, Korea, Nov. 5, 2018 (poster) (Best Poster Presentation Award).
- ○川上 慧, 小林 峻司, 杉目 恒志, 塩見 淳一郎, 野田 優 「1 wt%以下のカーボンナノチューブを用いたエアロゲル自立膜の開発と熱界面材料応用」 "Soft Aerogel Films Supported by ~1 wt% Carbon Nanotubes for Thermal Interface Materials" 化学工学会室蘭大会 2018, B114, 室蘭工業大学, 北海道室蘭市, 2018 年 8 月 20 日 (学生特別賞).
- ○金澤 優貴, 大沢 利男, 杉目 恒志, 小西 翔太, 許 斌, 塩見 淳一郎, 野田 優 「高分子樹脂への炭素繊維の高密度・垂直配向充填による熱界面材料の開発」 "Thermal interface material with vertically-aligned carbon fibers densely embedded in polymer resin sheets" 化学工学会室蘭大会 2018, A126, 室蘭工業大学, 北海道室蘭市, 2018 年 8 月 20 日 (学生奨励賞).

4.5 学会および社会的活動

- 第 56 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, 2019 年 3 月.
- 早稲田大学 理工学術院総合研究所 先端化学知の社会実装研究所「SDGs と化学工学・参加型ワークショップ・テストイベント」オーガナイザー, 2019 年 3 月.
- 早稲田大学 理工学術院総合研究所 先端化学知の社会実装研究所「第 4 回先端化学知の社会実装コロキウム」オーガナイザー, 2019 年 1 月.
- 第 50 回化学工学会秋季大会「CVD・ドライプロセス・デバイス構造・機能制御の反応工学」シンポジウムオーガナイザー, 2018 年 9 月.
- 早稲田大学 理工学術院総合研究所 先端化学知の社会実装研究所「第 2 回先端化学知の社会実装コロキウム」オーガナイザー, 2018 年 8 月.
- 早稲田大学 理工学術院総合研究所 先端化学知の社会実装研究所「第 1 回先端化学知の社会実装コロキウム」オーガナイザー, 2018 年 6 月.
- フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会 副会長.
- 化学工学会 APCChE 2019 実行委員, APCChE 2019 総務副委員長, 国際交流センター運営委員, 戦略企画委員会委員など
- 化学工学会 関東支部 幹事, 第三企画委員長.

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：

独自の流動層 CVD 法および浮遊触媒 CVD 法の開発に取り組んでいる。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、産学共同研究にて引き続き取り組む。

②CNTの基板上合成法および CNT デバイスの開発：

熱交換部材、熱界面材料、異方性導電膜、電子エミッタなどの平面型デバイスは、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、産学共同研究引き続き取り組むとともに、大型の公的資金の獲得も目指す。

③CNT 薄膜、有機導電膜、シリコン膜の作製と太陽電池への応用：

CNT 薄膜および有機導電膜は透明性と導電性を両立する。また、独自の急速融液蒸着・その場結晶化法により、大粒径シリコン膜の作製技術の開発を進める。両者の技術をあわせ、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とともに、ライフサイクルアセスメントによる社会実装性の評価も進める。公的資金の獲得を目指す。

④CNT 膜集電体および BNNT セパレーターを用いた二次電池の開発：

CNT スポンジ膜集電体による S-CNT 正極、Si-CNT 負極、Li-CNT 負極などの高容量電極の開発を進める。また、窒化ホウ素ナノチューブ(BNNT)のスポンジ膜による耐熱セパレータの開発を進める。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。加えて、本方法を固体電解質と組み合わせ、全固体電池の開発にも取り組む。科学研究費補助金・基盤研究（S）にて、電池の専門家の協力を得て画期的に高容量な二次電池の開発に挑戦するとともに、その成果の実用化を目指し産学共同研究も開始する。