

# 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) CNT の合成技術の環境影響評価 [1]

我々は目的に応じた CNT のカスタム合成法を開発している。シリコンなどの二次元基板上では厚さ 1 nm 程度の薄い触媒層を用いて CNT をミリメートル長まで垂直配向成長でき、触媒利用効率がよく高純度 CNT が得られる。しかしその量は数ミリグラム/cm<sup>2</sup>と僅かであり、対象は電子エミッタ用 CNT アレイや CNT 配線などのデバイス直接合成に限定されと考えている。一方で、表面平滑なセラミックビーズを基材として反応器に三次元で充填すれば、長尺・高純度 CNT を大量に得られると考え技術開発を進めている。この二つの典型的な合成法による CNT 合成時の温室効果ガス排出量の多寡を定量的に評価すべく、実験室でのエネルギーおよび原料消費の実測データをもとに、ライフサイクルアセスメント(LCA)専門家の Heng Yi Teah 理工学術院総合研究所・研究院講師と共同で評価した。

基板上合成[A]では触媒担持のためのバッチ式のスパッタでの電力消費が大きく、実験室の小型装置では CNT 1 g の合成には CO<sub>2</sub> 換算 29 kg (以下、kg-CO<sub>2</sub>e と記載)もの温室効果ガスの排出を伴う。基板搬送による連続スパッタにすることで、装置の稼働率を高めて真空ポンプの消費電力の数分の 1 へ削減することはできるが、スパッタは二次元プロセスのためスケールアップメリットは小さい。一方、流動層の開発ではビーズにスパッタで担持したモデル触媒を初期に用いた[B]。多量のビーズをスパッタ 1 バッチに仕込んだため消費電力がやや低減し、9.9 kg-CO<sub>2</sub>e/g-CNT へと負荷が 1/3 程度に低減したが、依然としてスパッタの負荷が大きい。続けて縦型反応器にビーズを充填しガスを下方から上方に流通して流動化させ、加熱状態で有機金属蒸気を流通、ビーズ上への触媒の化学蒸着(CVD)法担持を実現した[C]。CVD 触媒担持により負荷が大きく低減し、2.1 kg-CO<sub>2</sub>e/g-CNT となった。流動層では多量のガスを流通するため、キャリアガスの CO<sub>2</sub> 原単位が大きく寄与する。大気中に 1 vol%しかない Ar と比べ 78 vol%ある N<sub>2</sub>の CO<sub>2</sub> 原単位は小さく、Ar を N<sub>2</sub>に切り替えることで 0.48 kg-CO<sub>2</sub>e/g-CNT まで低減した。さらに炭素源に高活性な C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>を 1.1 vol%と低濃度に

用いていたため炭素源の 90 倍量の他のガスが必要であったが、中程度の活性の  $C_2H_4$  を 20 vol% で用いることで他のガスを 4 倍量まで低減でき、 $CO_2$  排出を大きく削減できる。ここまでは実際に研究室での CNT 合成技術の開発の経緯の通りである。加えて流動層法は三次元プロセスであり、装置の長さを  $x$  倍にすると放熱は  $x^2$  倍、生産性は  $x^3$  倍になるため、生産性を現在の 1 g/バッチから 100 g, 10 kg と増やしていくと反応炉の消費電力を 1/10, 1/100 と低減できる。その開発に現在、民間企業と大型の産学共同研究で取り組んでいる。高濃度原料利用とスケールアップにより、温室効果ガスの負荷を炭素繊維(CF)の 21-23 g $CO_2$ e/g-CF 程度ないしそれ以下へと低減できると考えられる。

これまで LCA は実用化された技術に対して適用されることが多かった。研究開発途上の萌芽技術にも適用して開発と評価の両輪で進めることで、より良い方向へ開発を導いたり、実装の見込みのない技術の開発を中止するなど、より効果的に応用研究を進めることが重要と考えている。

本研究は、科学研究費補助金・研究活動スタート支援(18H05942 and 19K21106) (代表: Heng Yi Teah) の成果である。理工学術院総合研究所・先端化学知の社会実装研究所にて実施された。

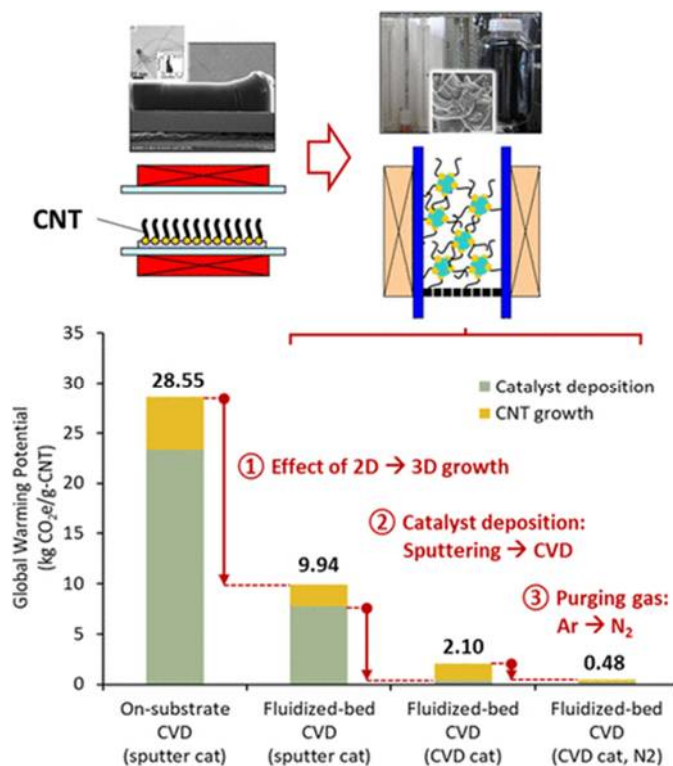


Fig. 1 – CNT の合成技術の環境影響評価 [1].

- [1] H.Y. Teah\*, T. Sato, K. Namiki, M. Asaka, K. Feng, and S. Noda\*, "Life cycle greenhouse gas emissions of long and pure carbon nanotube synthesized via on-substrate and fluidized-bed chemical vapor deposition," ACS Sustainable Chem. Eng. **8** (4), 1730-1740 (2020).
- [A] T. Sato, H. Sugime, and S. Noda\*, "CO<sub>2</sub>-assisted growth of millimeter-tall single-wall carbon nanotube arrays and its advantage against H<sub>2</sub>O for large-scale and uniform synthesis," Carbon **136**, 143-149 (2018).
- [B] D.Y. Kim, H. Sugime, K. Hasegawa, T. Osawa, and S. Noda\*, "Fluidized-bed synthesis of sub-millimeter-long single walled carbon nanotube arrays," Carbon **50** (4), 1538-1545

(2012).

[C] D.Y. Kim, H. Sugime, K. Hasegawa, T. Osawa, and S. Noda\*, "Sub-millimeter-long carbon nanotubes repeatedly grown on and separated from ceramic beads in a single fluidized bed reactor," *Carbon* **49** (6), 1972-1979 (2011).

## (2) $\text{Li}_x\text{Si}$ -CNT 負極と S-CNT 正極による高エネルギー密度全電池 [1]

シリコン(Si)は黒鉛の、硫黄(S)はコバルト酸リチウム( $\text{LiCoO}_2$ , LCO)の 10 倍もの理論容量を持つ負極・正極活物質として期待され、膨大に研究されてきた。しかし多量の Li を取り込むため、活物質の体積変化が大きく、電極が徐々に劣化して壊れてしまう問題が深刻である。我々は柔軟で良導電性の CNT のスポンジ状膜中にこれら活物質を保持することで可逆的な充放電を可能としてきた[D-F]。さらにこれら正負極を組み合わせることで、一方が膨張する際は他方が収縮し、電池全体では体積を保存する「ソフト電池」のコンセプトを提案し、2016 年度より基盤研究 (S) にて研究開発を推進してきた。

Si-CNT 負極[E]と S-CNT 正極[F]を組み合わせる際、二つの問題がある。まず、両極とも Li を含まないため予め Li を導入する必要がある。Si 負極は Li の酸化還元電位に近い電解液の還元分解と、それに伴う活性な Li の消費が問題となる。そこで我々は、予めセルの外で Si-CNT を電解液で濡らし Li 箔と接触させることで Si をリチオ化し、電解液の還元分解と活性な Li 消費を済ませておき、Si 表面に安定な固体電解質界面相(SEI)と呼ばれる保護膜を形成することとした。次に電池の電解液の違いである。黒鉛負極と LCO 正極を組み合わせた従来の電池では、電解液に  $\text{LiPF}_6$  塩とカーボネート系溶媒が用いられ、これらは Si 負極にも有効だが、S 正極には適用できない。S 正極では電解液にイミド系の塩とエーテル系の溶媒が用いられ、この電解液を Si-CNT 負極に適用したところ正常動作することが分かった。 $\text{Li}_x\text{Si}$ -CNT 負極と S-CNT 正極を容量比 $\sim 1$ で作製した全電池は、正負極の合計質量・体積基準で 810 Wh/kg, 680 Wh/L という非常に高いエネルギー密度を実現した。しかしサイクルに伴う Li 枯渇と SEI の再生成によりサイクル特性は低かった。負極/正極容量比 2.7 と負極過剰で作ると、Li を補給できるため初回 610 Wh/kg、100 サイクルで 360 Wh/kg と優れたサイクル特性を実現した。ただ、圧密化して体積エネルギー密度を高めた場合は負極の細孔が閉塞してサイクル特性が低いのが課題である。

本研究は、科学研究費補助金・基盤研究 (S) (JP16H06368)の成果である。

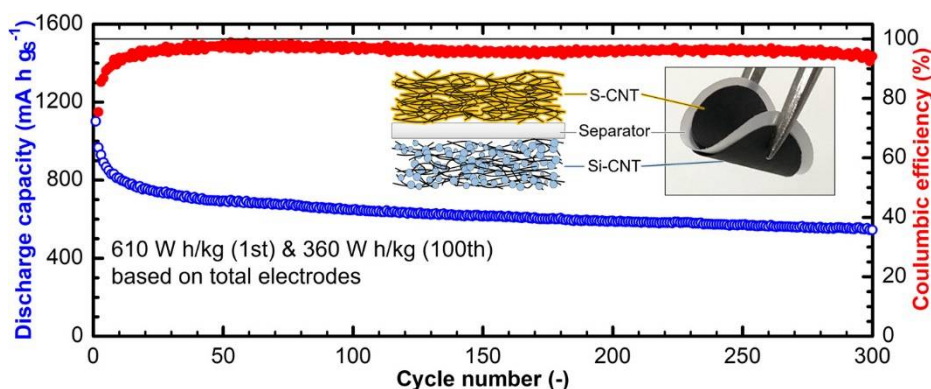


Fig. 2 –  $\text{Li}_x\text{Si}$ -CNT 負極と S-CNT 正極による高エネルギー密度全電池 [1].

[2] K. Hori, Y. Yamada, T. Momma, and S. Noda\*, "High-energy density  $\text{Li}_x\text{Si}$ -S full cell based on 3D current collector of few-wall carbon nanotube sponge," *Carbon* **161**, 612-621 (2020).

- [D] 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).
- [E] 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).
- [F] K. Hori, K. Hasegawa, T. Momma, and S. Noda\*, "Volumetric discharge capacity 1 Ah cm<sup>-3</sup> realized by sulfur in carbon nanotube sponge cathode," J. Phys. Chem. C **123** (7), 3951-3958 (2019).

### (3) 塗布型ヘテロ接合シリコン太陽電池におけるシリコン表面のパッシベーション技術 [3]

太陽電池はわが国では依然として高コストだが、海外では低コスト化と大規模普及が進み、日照条件の良い地域では 3 yen/kW h、日本と同等の日照条件でも 8 yen/kW h を下回るようになってきた。ただしこれらの値はすべての電力を有効利用した際の発電のみの値であり、蓄電設備を加えるとコストが大きく増える。太陽光発電のコストは、過去 20 年で 1/100 程度まで低下、さらに 1/10 まで低下できれば必要な時だけ太陽光発電を利用してもコストが見合い、導入規模をさらに拡大できるようになる。

バルク結晶シリコン太陽電池は高コストという前提で各種新型太陽電池が研究開発されているが、実際には現状で最も低コストであり、95%程度という圧倒的なシェアを有す。シリコン太陽電池モジュールのうち、結晶シリコン基板は質量で 3%と小さいが、製造時の温暖化ガス排出負荷やエネルギー消費の 7 割を占め、コストも大きな割合を占める。同じ量の高純度シリコンから 10 倍以上の面積で高結晶性シリコン膜を製造できれば、シリコン太陽電池のコストと環境・エネルギー負荷を大きく低減できる。この考えで、我々は 1 分間で厚さ 10  $\mu\text{m}$  の大粒径多結晶シリコン膜を得る急速蒸着-融液結晶化法を開発した[G]。現在、結晶性向上とドーパ制御に取り組んでいるが、このシリコン膜が太陽電池用途に見合うようになると、次にコスト・負荷が大きいののは高温で長時間の処理が必要となる pn 接合形成となる。そこで我々は、n-Si に p 型半導体を塗布するヘテロ接合太陽電池に着目、p ドープ CNT/n-Si のヘテロ接合太陽電池を開発した[H]。しかし n-Si 表面の欠陥制御が不十分で発電効率も 10%程度に留まっていた。従来型太陽電池で重要な表面パッシベーションは、塗布型ヘテロ接合太陽電池の研究ではほとんど検討されていない状況にある。

そこで我々は、高結晶性シリコン膜の高速製造技術[G]の中にパッシベーション技術を組み込むことを考えた。酸素共存下でシリコンを熱処理すると緻密で欠陥の少ない SiO<sub>2</sub> 層を形成できる。SiO<sub>2</sub> 層を 1 nm 程度と薄くできればトンネル接合を形成できるはずで、低酸素分圧・高温条件で処理すれば良質な SiO<sub>2</sub> を薄く形成できると考えた。実際にはターボ分子ポンプで真空排気した条件下で、500~550 °C に 1 分間加熱処理する方法をとった。この処理を加えると、導電性高分子 PEDOT:PSS との接合でも、CNT との接合でもヘテロ接合太陽電池の発電効率が大きく向上した。上述の急速蒸着-融液結晶化法でシリコン膜を作る際、1400 °C からの冷却工程にてパッシベーションを済ませることができると考えている。

本研究は、科学研究費補助金・挑戦的萌芽研究(JP25107002)および早稲田大学・特定課題研究 B(2018B-173)の成果である。

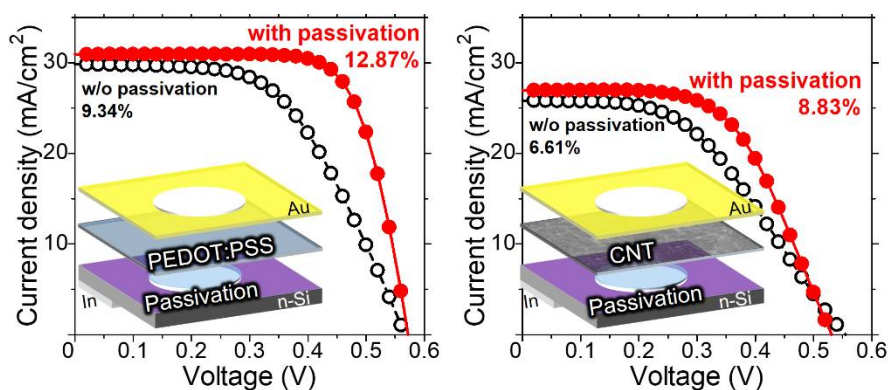


Fig. 3 – 塗布型ヘテロ接合シリコン太陽電池におけるシリコン表面のパッシベーション技術 [3].

- [3] R. Xie, N. Ishijima, H. Sugime, and S. Noda\*, "Enhancing the photovoltaic performance of hybrid heterojunction solar cells by passivation of silicon surface via a simple 1-min annealing process," *Sci. Rep.* **9**, 12051 (2019).
- [G] Y. Yamasaki, K. Hasegawa, T. Osawa, and S. Noda\*, "Rapid vapour deposition and in situ melt crystallization for 1-min fabrication of 10- $\mu$ m-thick crystalline silicon films with a lateral grain size of over 100  $\mu$ m," *CrystEngComm* **18** (19), 3404-3410 (2016).
- [H] 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).

#### (4) CNT の簡易分散と安定ドーピングの一括プロセスの開発 [4]

上述のヘテロ接合太陽電池では、PEDOT:PSS/n-Si 太陽電池は p ドープ CNT/n-Si 太陽電池より発電効率は高いものの安定性に劣った。これら太陽電池は封止処理をしていないため、空気中の水蒸気により PEDOT が徐々に凝集して導電性ネットワークが切れることが一因と考えられる。PEDOT:PSS では、PEDOT が導電性ネットワークを形成し、PSS が PEDOT を p 型にドーピングして導電性を高めている。CNT ネットワークは構造的に安定であるが、安定に p 型ドーピングする適当な技術がない。そこで CNT ネットワークを PSS で p 型にドーピングすれば安定ドーピングが可能と考えた。

PSS は、スルホ基(-SO<sub>3</sub>H)を有し、そのナトリウム塩やエステル塩などのスルホン酸化合物も多く用いられる。CNT は HNO<sub>3</sub> など強酸で p 型にドーピングできるため、PSS の酸を用いた。PSS 水溶液に CNT を入れ攪拌するだけで CNT が部分的に分散、従来知られていたドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(SDBS)よりも高い分散性を示すことが分かった。さらに軽く超音波をかけ遠心分離し、上澄みを薄膜に用い、沈殿した CNT 凝集体は再分散する繰り返し分散・分取プロセス[I]を適用すると CNT を良好に分散でき、分散液のろ過・製膜により低抵抗な CNT 透明導電膜が得られた。HNO<sub>3</sub> ドープ CNT 膜環境安定性と耐熱性が低く、PEDOT:PSS 膜も環境安定性が低い、PSS ドープ CNT 膜はいずれに対しても優れた安定性を示した。従来の CNT 透明導電膜は、CNT を分散・製膜後に、分散剤を洗浄・除去してからドーピングが必要があるが、本法では PSS が分散剤とドーピング剤を兼ねるため、分散・製膜のみで良く、優れた性能と安定性から実用的な技術である。

本研究は、科学研究費補助金・挑戦的萌芽研究(JP25107002)および早稲田大学・特定課題研究 B(2018B-173)の成果である。特願 2020-039321 を 2020 年 3 月 6 日出願、2020 年度にこの技術を用いた産学共同研究を開始する。

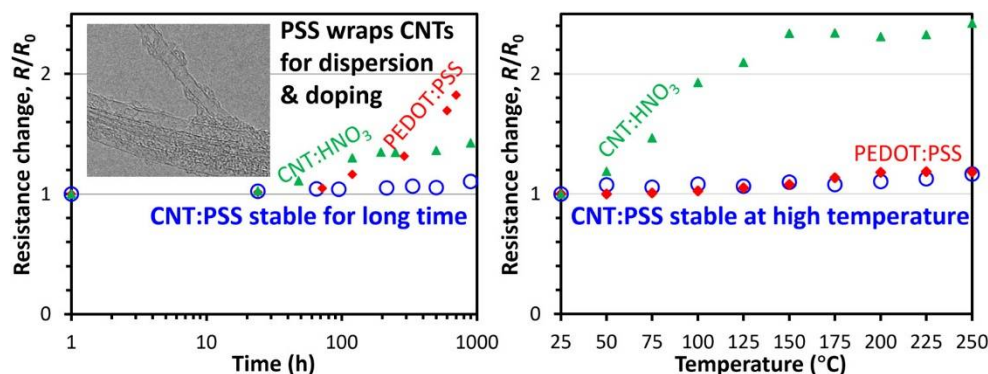


Fig. 4 – CNT の簡易分散と安定ドーピングの一括プロセスの開発.

- [4] R. Xie, H. Sugime, and S. Noda\*, "Dispersing and doping carbon nanotubes by poly(p-styrene-sulfonic acid) for high-performance and stable transparent conductive films," Carbon **164**, 150-156 (2020).
- [I] H. Shiraie, D.Y. Kim, K. Hasegawa, T. Takenobu, Y. Ohno, and S. Noda\*, "Overcoming the quality-quantity tradeoff in dispersion and printing of carbon nanotubes by a repetitive dispersion-extraction process," Carbon **91**, 20-29 (2015).

(5) 水電解による低コスト水素製造のための低コスト触媒の開発 [5,6]

持続可能な低炭素社会の実現には再生可能エネルギーの大規模導入が欠かせず、その時間変動を如何に解決するかが鍵となる。水電解による水素への変換・貯蔵は有望な方法の一つであるが、風力や太陽光による再エネ電力が安価になったのに対し、水電解が依然として高価なことが大きな課題である。

2019 年度より Anantharaj Sengeni 博士が日本学術振興会特別研究員として当研究室に加わり、遷移金属カルコゲナイトなどの非貴金属系の低コスト水電解触媒の開発を始めた。2019 年度は、アモルファス触媒による水電解[5]およびニッケルカルコゲナイト触媒による水素生成[6]に関しレビュー論文を発表した。

本研究は、科学研究費補助金・特別研究員奨励費(JP 19F18346)の成果である。

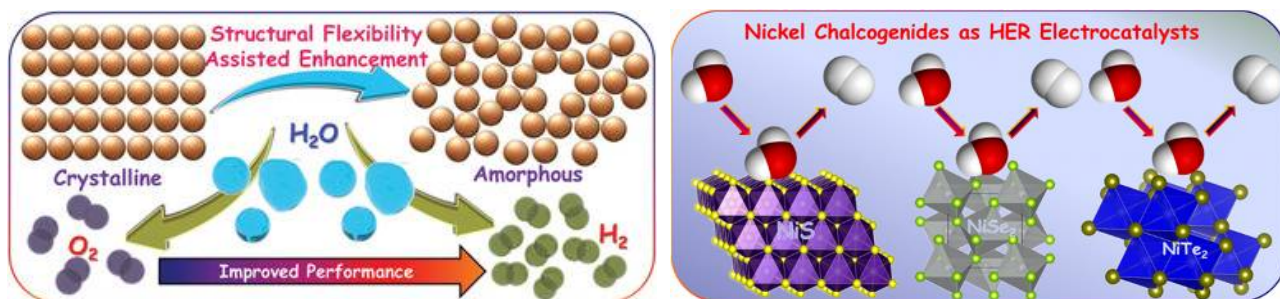


Fig. 5 – アモルファス触媒による水電解[5]およびニッケルカルコゲナイト触媒による水素生成[6].

- [5] S. Anantharaj\* and S. Noda\*, "Amorphous catalysts and electrochemical water splitting: An untold story of harmony," Small **16**, 1905779 (2020) (review).
- [6] S. Anantharaj\*, S. Kundu\*, and S. Noda\*, "Progress in nickel chalcogenides electrocatalyzed hydrogen evolution reaction," J. Mater. Chem. A **8**, 4174-4192 (2020) (review).

### 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（ナノ・ライフ創新研究機構・研究院講師）

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）

Anantharaj Sengeni（日本学術振興会外国人特別研究員）

門間聰之（理工学術院・教授）

山田裕貴（東京大学・講師）

Seung Woo Lee（米国ジョージア工科大学・助教授）

Richard Laine（米国ミシガン大学・教授）

### 4. 研究業績

#### 4.1 学術論文

- R. Xie, H. Sugime, and S. Noda\*, "Dispersing and doping carbon nanotubes by poly(p-styrene-sulfonic acid) for high-performance and stable transparent conductive films," *Carbon* **164**, 150-156 (2020). [DOI:10.1016/j.carbon.2020.03.063](https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.03.063)
- N. Hanada\*, Y. Kohase, K. Hori, H. Sugime, and S. Noda, "Electrolysis of ammonia in aqueous solution by platinum nanoparticles supported on carbon nanotube film electrode," *Electrochim. Acta* **341**, 136027 (2020). [DOI:10.1016/j.electacta.2020.136027](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136027)
- S. Anantharaj\*, S. Kundu\*, and S. Noda\*, "Progress in nickel chalcogenides electrocatalyzed hydrogen evolution reaction," *J. Mater. Chem. A* **8**, 4174-4192 (2020) (review). [DOI:10.1039/C9TA14037A](https://doi.org/10.1039/C9TA14037A)
- K. Hori, Y. Yamada, T. Momma, and S. Noda\*, "High-energy density LixSi-S full cell based on 3D current collector of few-wall carbon nanotube sponge," *Carbon* **161**, 612-621 (2020). [DOI:10.1016/j.carbon.2020.02.004](https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.02.004)
- H.Y. Teah\*, T. Sato, K. Namiki, M. Asaka, K. Feng, and S. Noda\*, "Life cycle greenhouse gas emissions of long and pure carbon nanotube synthesized via on-substrate and fluidized-bed chemical vapor deposition," *ACS Sustainable Chem. Eng.* **8** (4), 1730-1740 (2020). [DOI:10.1021/acssuschemeng.9b04542](https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b04542)
- S. Anantharaj\* and S. Noda\*, "Amorphous catalysts and electrochemical water splitting: An untold story of harmony," *Small* **16**, 1905779 (2020) (review). [DOI:10.1002/sml.201905779](https://doi.org/10.1002/sml.201905779)
- H. Sugime\*, T. Sato, R. Nakagawa, C. Cepek, and S. Noda, "Gd-enhanced growth of multi-millimeter-tall forests of single-wall carbon nanotubes," *ACS Nano* **13** (11), 13208-13216 (2019). [DOI:10.1021/acsnano.9b06181](https://doi.org/10.1021/acsnano.9b06181)
- Y. S. Lee, S.-Y. Lee, K. S. Kim, S. Noda, S. E. Shim\*, and C.-M. Yang\*, "Effective heat transfer pathways of thermally conductive networks formed by one-dimensional carbon materials with different sizes," *Polymers* **11** (10), 1661 (2019). [DOI:10.3390/polym11101661](https://doi.org/10.3390/polym11101661)
- R. Xie, N. Ishijima, H. Sugime, and S. Noda\*, "Enhancing the photovoltaic performance of

hybrid heterojunction solar cells by passivation of silicon surface via a simple 1-min annealing process," [Sci. Rep.](#) **9**, 12051 (2019). [DOI:10.1038/s41598-019-48504-7](#)

- D. D. Tune, H. Shirae, V. Lami, R. Headrick, M. Pasquali, Y. Vaynzof, S. Noda, E. Hobbie\*, and B. Flavel\*, "Stability of chemically doped nanotube-silicon heterojunction solar cells: Role of oxides at the carbon-silicon interface," [ACS Appl. Energy Mater.](#) **2** (8), 5925-5932 (2019). [DOI:10.1021/acsaem.9b01050](#)
- D. Akagi, Y. Kageshima, Y. Hashizume, S. Aoi, Y. Sasaki, H. Kaneko, T. Higashi, T. Hisatomi, M. Katayama, T. Minegishi, S. Noda, and K. Domen\*, "A semi-transparent nitride photoanode responsive up to 600 nm based on a carbon nanotube thin film electrode," [ChemPhotoChem](#) **3**, 521-524 (2019). [DOI:10.1002/cptc.201900061](#)

#### 4.2 総説・著書

- 吾郷浩樹, 齋藤理一郎監修「グラフェンから広がる二次元物質の新技术と応用」エヌ・ティー・エス (2020), 野田優「第6章 第3節 グラフェンの実用的合成技術」pp. 365-373.

#### 4.3 招待講演

- °Suguru Noda, "Conducting and insulating nanotubes as platform for rechargeable batteries ," 1 & 2D Materials International Conference and Exhibition (1 & 2DM), Tokyo Big Sight, Koto-ku, Tokyo, Japan, Jan. 29, 2020 (keynote).
- °Suguru Noda, "Nanotube sponges as a platform for electrochemical energy storage with emerging materials," 10th A3 Symposium on Emerging Materials: Nanomaterials for Electronics, Energy and Environment, I-7, Sungkyunkwan University, Korea, Oct. 27, 2019 (invited).
- °Suguru Noda, "Production and functionalization of carbon nanotubes for electrochemical energy storage devices," NT19: International Conference on the Science and Application of Nanotubes and Low-Dimensional Materials, I15, Wurzburg, Germany, Jul. 26, 2019 (invited).
- °Suguru Noda, "Enhancing carbon nanotube production using CO2 and flame," Guadalupe Workshop IX: Workshop on Nucleation and Growth Mechanisms of Single Wall Carbon Nanotubes, Fredericksburge, TX, USA, Apr. 16, 2019 (invited).

#### 4.4 受賞・表彰

- °Natsuho Akagi, Keisuke Hori, Hisashi Sugime, Suguru Noda, and Nobuko Hanada, "Investigation of anode catalyst on liquid ammonia electrolysis for hydrogen production," 7th DGIST-Waseda Workshop on Electrochemistry 2019, Waseda Univ., Tokyo, Japan, Nov. 18, 2019 (Poster Presentation Award).
- °Yuki Kanzawa, Toshio Osawa, Hisashi Sugime, Shota Konishi, Bin Xu, Junichiro Shiomi, and Suguru Noda, "Thermal interface material of vertically aligned carbon fiber densely filled in thermoplastic elastomer sheet," 10th A3 Symposium on Emerging Materials: Nanomaterials for Electronics, Energy and Environment, P-22, Sungkyunkwan University, Korea, Oct. 27, 2019 (poster) (Excellent Poster Award).

- °Mayu ASAKA, °Kaisheng FENG, and °Zihao ZHANG, "A sustainable solution to provide 100% electricity to least developed countries: case of Mozambique," 18th Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress (APCChE 2019), SP16, Sapporo Convention Center, Sapporo, Japan, Sep. 23, 2019 (Student Program Impact Award).
- ○吉田 啓佑, 梶原 康輔, 杉目 恒志, 野田 優, 花田 信子 「金属水素化物への水素流通による熱供給と水素吸蔵放出制御のシミュレーション」 "Simulation study on heat supply and hydrogen absorption/desorption by hydrogen flow to metal hydride," 化学工学会 横浜大会, B107, 横浜国立大学, 神奈川県横浜市, 2019 年 8 月 8 日(優秀学生賞).
- ○金子 健太郎, 堀 圭佑, 野田 優 「窒化ホウ素ナノチューブを用いた二次電池用高耐熱性セパレータの開発」 "Development of highly heat-resistant battery separator based on boron nitride nanotubes," 化学工学会 横浜大会, D104, 横浜国立大学, 神奈川県横浜市, 2019 年 8 月 8 日(学生奨励賞).
- ○田中 秀明, 大橋 慧, 大沢 利男, 杉目 恒志, 野田 優 「FeCl<sub>3</sub> 蒸気を用いたカーボンナノチューブの低損傷乾式精製」 "Low-damage purification of carbon nanotubes by etching catalyst metals using FeCl<sub>3</sub> vapor," 化学工学会 横浜大会, C102, 横浜国立大学, 神奈川県横浜市, 2019 年 8 月 8 日(優秀学生賞).
- ○赤木 夏帆, 堀 圭佑, 杉目 恒志, 野田 優, 花田 信子 「液体アンモニアの電気分解による水素生成のためのアノード触媒の探索」 "Investigation of anode catalyst for hydrogen production by liquid ammonia electrolysis," 化学工学会 横浜大会, B101, 横浜国立大学, 神奈川県横浜市, 2019 年 8 月 8 日(学生奨励賞).

#### 4.5 学会および社会的活動

- 
- 第 58 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, 2020 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 7 回先端化学知の社会実装コロキウム」オーガナイザー, 2020 年 1 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 6 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 12 月.
- 化学工学会 APCChE 2019 実行委員, APCChE 2019 総務副委員長
- アジア太平洋化学工学連合会議(APCChE 2019) SDGs 関連特別企画  
Student Program – Research Proposals from Youth 筆頭オーガナイザー  
APCChE-UNIDO Special Symposium 筆頭オーガナイザー  
SDGs Forum オーガナイザー
- 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 5 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 9 月.
- 2nd Symposium on Nanocarbon Materials for Energy and Sustainability (NMES19)オーガナイザー, 2019 年 7 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 3 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 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 国際交流センター運営委員, 戦略企画委員会委員など

## 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。特に小型 X 線管用の電子エミッタの開発は実用化に近い段階にきており、引き続き産学共同研究を推進する。また CNT 透明導電膜についても 2020 年度より産学共同研究を開始する。

### 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を進める。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て 2019 年度に開始した産学共同研究も継続して推進する。