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

(a) CNT および BNNT の実用合成

我々はこれまでに独自の流動層 CVD 法を開発し、99 wt%以上と高純度、数 100 μm と長尺の CNT の 70%という高い炭素収率での合成を実現した(D.Y. Kim, et al., Carbon **49**, 1972 (2011).)。この際、炭素原料には高活性な C_2H_2 を 1.1 vol%と希薄条件で用いていて、その 90 倍量の希釈ガスが CNT 製造時の温室効果ガス(GHG)排出の大きな要因であることが、ライフサイクルアセスメント(LCA)により明らかとなった（H.Y. Teah, et al., ACS Sustainable Chem. Eng. **8**, 1730 (2020).)。GHG 排出削減には原料の高濃度化が重要である。そこで C_2H_2 より活性の低い C_2H_4 を 10–20 vol%と高濃度で用い、他のガスを炭素源の 9–4 倍に抑える CVD 条件を検討、スパッタ法で ZrO_2 ビーズ上に担持した Fe/Al_2O_x モデル触媒により 28%という高い炭素収率で数 100 μm と長尺の単層 CNT 合成を実現した（図 1, 論文 13)。なお、将来的に高さ方向に反応器をスケールアップすることで、炭素収率の向上が期待できる。

CNT 合成では触媒の炭化失活抑制のため、酸化剤として水蒸気を微量添加する CVD が広く行われている。しかし高濃度炭素原料を用いて高収率で CNT を合成すると水蒸気が枯渇、我々はこれまでに水蒸気より低活性な CO_2 を高濃度で添加する CVD 法を開発した(T. Sato, et al., Carbon **136**, 143 (2018).)。触媒の H_2 による還元工程でも CO_2 を流通させていたが、今回、還元工程で CO_2 を流さないと CNT の成長がさらに増強されることを発見した（図 2, 論文 8)。H_2 に CO_2 が共存すると雰囲気が酸化性になり Fe が Al_2O_x 下地層に固溶して触媒が有効利用できないためだと考えられた。長尺な単層 CNT をより高収率で合成する需要は大きく、本技術は二次元基板上合成や三次元の流動層合成など広く活用できる。

他に CNT の気相合成法、CNT の精製法、BNNT の CVD 合成法、および CNT を鋳型とした BNNT

の合成法などの開発も推進した。複数の民間企業と産学共同研究を進め、BNNT 合成は科研費・挑戦的研究（萌芽）（JP21K18858）にも採択された。

CNT および BNNT の広範な実用化に通じ、豊富な軽元素を用いた持続可能なものづくりへと貢献する成果である（特に SDG 目標 9,12）。

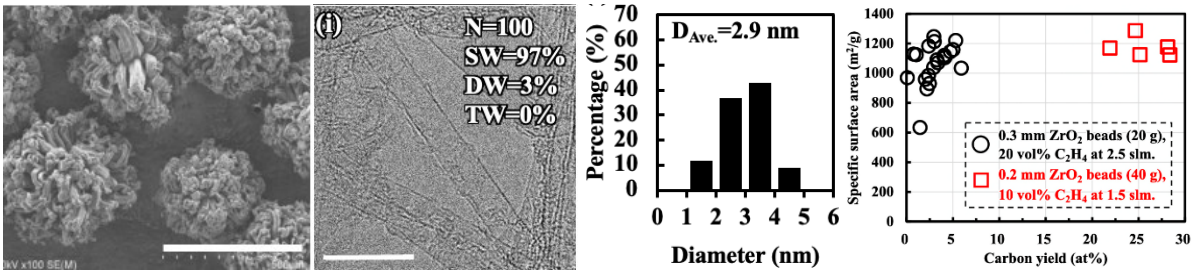

図 1. 高純度・長尺単層 CNT の高収率合成. 左からビーズ上に合成した単層 CNT の SEM 像、TEM 像、直径分布、および比表面積(質)と炭素収率(量)の関係（別添業績・論文 13・Carbon 2021）

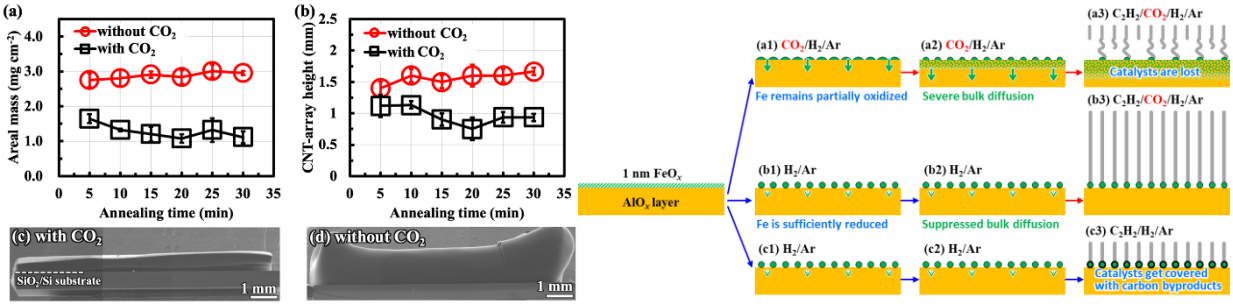

図 2. 単層 CNT の高度な合成条件制御. 左：単層 CNT の収量(a)と高さ(b)、および CO_2 有(c)および無(d)で還元した触媒で合成された単層 CNT の側面 SEM 像. 右：触媒還元時および CNT 合成時の CO_2 の添加効果.（論文 8・Carbon 2021）

(2) ナノチューブベース・高エネルギー密度二次電池の開発

二次電池では、より実用に近づけるべく電池の全内容物基準のエネルギー密度向上に取り組んだ。金属 Li を負極に、硫黄 S を正極に用いた Li-S 電池は、活物質基準で 2510 Wh/kg という非常に高いエネルギー密度を有すが、従来の電池構造では過剰な電解液や Li 箔、およびバインダーや金属箔集電体などの補助部材が必要で、実用性能に課題を抱える（図 3a）。我々は CNT スポンジ膜に S を担持した軽量・高容量の S-CNT 正極を開発したが、過剰な電解液や Li 箔を必要としていた（図 3b, K. Hori, et al., J. Phys. Chem. C **123**, 3951 (2019), K. Hori, et al., Carbon **161**, 612 (2020).）。S 正極は反応中間体の多硫化リチウム Li_2S_x が電解液に溶解して負極と反応する問題を抱えるが、負極表面を不活性化できれば、電解液と馴染みのよい Li_2S_x により電解液量を削減できると考えられる。そこで Li_2S_6 ないし Li_2S_8 を CNT スポンジ膜に含浸担持した Li_2S_x-CNT 正極を開発、薄い金属 Li 箔と組み合わせた全電池（図 3c）により、電池全内容物基準で初期に 400–500 Wh/kg、100 サイクル後に約 300 Wh/kg という非常に高いエネルギー密度を達成した（図 3d, 論文 12）。ただし Li 負極はデンドライト形成の問題を抱えており、確率的に短絡が起きる。そこで容量と安定性に優れる一酸化ケイ素を用いた SiO-CNT 負極の開発も進めた（特願 2022-030468, 出願日 2022 年 2 月 28 日）。電池研究は産学共同研究に加え、科研費・基盤研究（A）（JP 21H04633）に採択された。

クリーンエネルギーデバイスの性能向上とコスト低減に通じ、持続可能な脱炭素社会へと貢献す

る成果である（特に SDG 目標 7,13）。

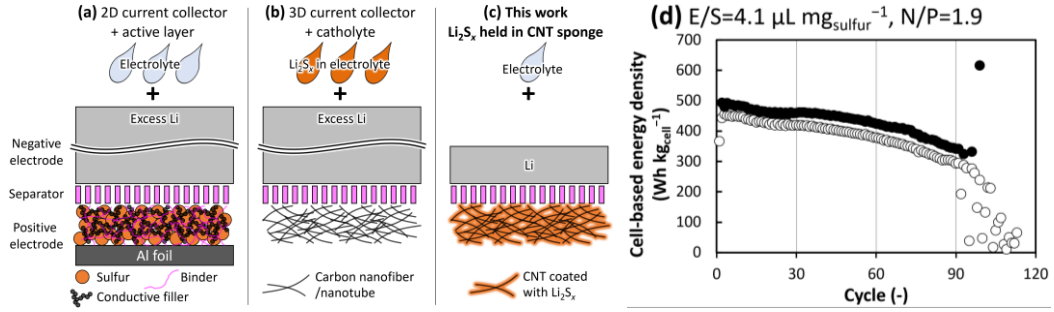

図 3. 高エネルギー密度 Li-S 二次電池．(a)従来型電池．(b)報告者らの Li||S-CNT 電池．(c)本研究での Li||Li_2S_x-CNT 電池．(d) Li||Li_2S_x-CNT 電池のサイクル特性．（論文 12・Carbon 2021）

(3) 簡易プロセスによる CNT/シリコンヘテロ接合太陽電池の開発

太陽電池では、単層 CNT 透明導電膜と n 型ドープ結晶シリコンのヘテロ接合太陽電池の開発に簡易プロセスで取り組んだ。CNT/n-Si 太陽電池では CNT の p ドープの安定性に加え、受光面積の大面積化が課題である。通常は Ag ペーストによるバー電極により大面積から集電するが、CNT/n-Si 太陽電池の場合、CNT 網状膜の細孔を通して Ag が Si に接触して短絡し発電しなくなる難題がある。我々は CNT 膜に酸化モリブデンを蒸着して CNT を安定に p ドープするとともに細孔を塞ぎ、Ag グリッド電極を適用することで、受光面積 4 cm^2 で変換効率 10%を達成した（図 4，論文 10）。さらに CNT 透明導電膜技術は産学共同で車載デバイス用透明ヒーター開発へも展開した。

クリーンエネルギーデバイスの性能向上とコスト低減に通じ、持続可能な脱炭素社会へと貢献する成果である（特に SDG 目標 7,13）。

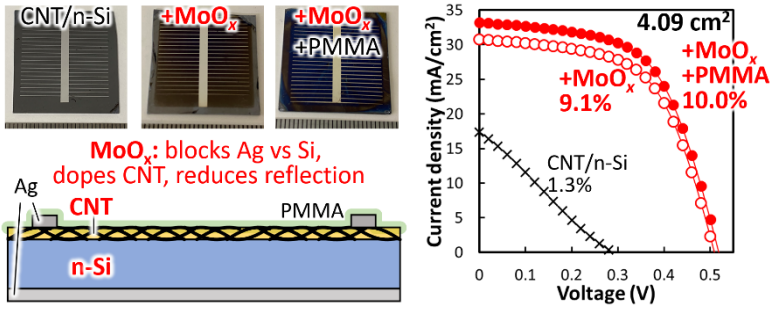

図 4. 簡易プロセスで実現した大面積 MoO_x-CNT/n-Si ヘテロ接合太陽電池.（論文 10・Carbon 2021）

(4) 水電解による低コスト水素製造のための低コスト電極触媒の開発

再生可能電力を用いた水電解による水素製造は、脱炭素とエネルギーの安定供給の両立への期待が大きい。本格的実用化にはエネルギー変換効率の向上と水素製造コストの低減が欠かせず、安価で高性能な電極触媒の開発が鍵となる。我々はアルカリ水電解向けに遷移金属カルコゲナイドを前駆体とした高活性電極触媒を開発してきたが、陽極での酸素発生反応の過電圧の高さが課題となっていた。メタノール水溶液はバイオマスや製糖産業の廃液から得られ、酸素発生の代わりにメタノールを酸化させると陽極の過電圧を低減でき、より低い電解電圧で水素を得ることができる。今回、Ni を不純物として含む Cu フォームを陽極酸化させることで Cu-O/OH(Ni)ナノワイヤーの三次元電極を開発、メタノール酸化に対し優れた電極触媒活性を実現した（図 5，論文 5）。

一方で、水電解水素製造に対し基盤的な研究も推進した。この分野には多数の分野から研究者が

参入し、多様な触媒活性評価手法が混在し膨大な論文が日々発表される状況にある。測定法を整理し、研究開発状況や将来性を整理する論文およびレビューを、Energy Env. Sci.誌（IF=38.532）、Angew. Chem. Int. Ed.誌（IF=15.336）、J. Mater. Chem. A 誌（IF=12.732）などのハイインパクト誌に発表した（論文 1,2,4,6,9）。

これらは、再生可能電力を用いた水電解による CO_2 フリー製造に通じる成果であり、持続可能な脱炭素社会へと貢献する（特に SDG 目標 7,13）。

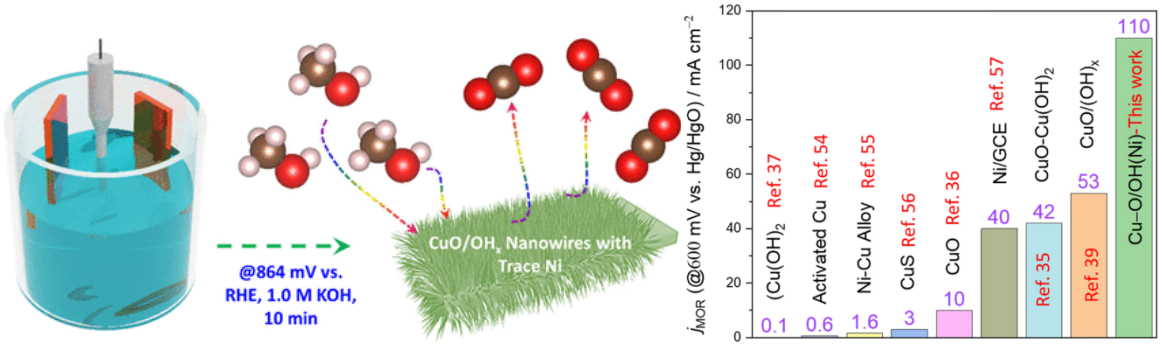

図 5. Ni 不純物を含有した Cu フォームの陽極酸化による Cu-O/OH(Ni)ナノワイヤー三次元電極の簡易作製と、メタノール酸化反応に対する優れた電極触媒活性（論文 5・ACS Appl. Energy Mater. 2022）

３． 共同研究者

花田信子（応用化学科・専任講師）
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（理工学術院総合研究所・次席研究員）
杉目恒志（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）
獨古薫（横浜国立大学・教授）
山田裕貴（大阪大学・教授）
Seung Woo Lee（米国ジョージア工科大学・准教授）

４． 研究業績

4.1 学術論文

1. S. Anantharaj* and S. Noda, "iR drop correction in potentiostatic electrocatalysis: Everything one needs to know!" J. Mater. Chem. A, in press. DOI:10.1039/D2TA01393B (IF=12.732)
2. S. Anantharaj* and S. Noda, "Layered 2D PtX2 (X= S, Se, Te) for electrocatalytic HER in comparison with Mo/WX2 and Pt/C: Are we missing the bigger picture?" Energy Environ. Sci. **15**, 1461-1478 (2022) (perspective). DOI:10.1039/D1EE03516A (IF=38.532)
3. N. Akagi, K. Hori, H. Sugime, S. Noda, and N. Hanada*, "Systematic investigation of anode catalysts for liquid ammonia electrolysis," J. Catal. **406**, 222-230 (2022). DOI:10.1016/j.jcat.2022.01.005 (IF=7.920)
4. S. Anantharaj*, S. Kundu, and S. Noda, "Worrisome exaggeration of activity of electrocatalysts

destined for steady-state water electrolysis by polarization curves from transient techniques," J. Electrochem. Soc. **169**, 014508 (2022). DOI:10.1149/1945-7111/ac47ec (IF=4.316) Press releases in Japanese and in English

5. S. Anantharaj*, T. Nagamatsu, S. Yamaoka, M. Li, and S. Noda*, "Efficient methanol electrooxidation catalyzed by potentiostatically grown Cu-O/OH(Ni) nanowires: Role of inherent Ni impurity," ACS Appl. Energy Mater. **5**(1), 419-429 (2022). DOI:10.1021/acsaem.1c02943 (IF=6.024)
6. S. Anantharaj*, H. Sugime, and S. Noda*, "Why shouldn't double-layer capacitance (Cdl) be always trusted to justify Faradaic electrocatalytic activity differences?" J. Electroanal. Chem. **903**, 115842 (2021). DOI:10.1016/j.jelechem.2021.115842 (IF=4.464)
7. K. Kajiwara, H. Sugime, S. Noda, N. Hanada*, "Fast and stable hydrogen storage in the porous composite of MgH2 with Nb2O5 catalyst and carbon nanotube," J. Alloys Compd. **893**, 162206 (2022). DOI:10.1016/j.jallcom.2021.162206 (IF=5.316)
8. M. Li*, K. Yasui, H. Sugime, and S. Noda*, "Enhanced CO2-assisted growth of single-wall carbon nanotube arrays using Fe/AlOx catalyst annealed without CO2," Carbon **185**, 264-271 (2021). DOI:10.1016/j.carbon.2021.09.031 (open accecss) (IF=9.594)
9. S. Anantharaj*, P.E. Karthik, and S. Noda, "The significances of properly reporting turnover frequency in electrocatalysis research," Angew. Chem. Int. Ed. **60**, 2-19 (2021) (viewpoint). DOI:10.1002/anie.202110352 (open accecss) (IF=15.336)
10. X. Huang, E. Hara, H. Sugime, and S. Noda*, "Carbon nanotube/silicon heterojunction solar cell with an active area of 4 cm2 realized using a multifunctional molybdenum oxide layer," Carbon **185**, 215-223 (2021). DOI:10.1016/j.carbon.2021.08.056 (open access) (IF=9.594)
11. D.Y. Kim*, J.H. Kim, M. Li, S. Noda, J. Kim, K.-S. Kim, K.S. Kim, and C.-M. Yang*, "Controllable pore structures of pure and sub-millimeter-long carbon nanotubes," Appl. Surf. Sci. **566**, 150751 (2021). DOI:10.1016/j.apsusc.2021.150751 (open access) (IF=6.707)
12. Y. Yoshie, K. Hori, T. Mae, and S. Noda*, "High-energy-density Li-S battery with positive electrode of lithium polysulfides held by carbon nanotube sponge," Carbon **182**, 32-41 (2021). DOI:10.1016/j.carbon.2021.05.046 (open access) (IF=9.594)
13. M. Li*, S. Hachiya, Z. Chen, T. Osawa, H. Sugime, and S. Noda*, "Fluidized-bed production of 0.3 mm-long single-wall carbon nanotubes at 28% carbon yield with 0.1 mass% catalyst impurities using ethylene and carbon dioxide," Carbon **182**, 23-31 (2021). DOI:10.1016/j.carbon.2021.05.035 (open access) (IF=9.594)

4.2 総説・著書

なし

4.3 招待講演

1. °Suguru Noda, "Simple and efficient conversion of CNT powder to highly conductive films for CNT/Si heterojunction solar cells," 11th A3 Symposium on Emerging Materials: Nanomaterials for Electronics, Energy and Environment, Huazhong University of Science and Technology, China, Dec. 14-16, 2021 (**keynote**).

2. ○野田 優 「カーボンナノチューブの各種合成技術と長尺カーボンナノチューブを用いた新構造蓄電池」 ナノテクノロジービジネス推進協議会 第 1 回ナノカーボン未来技術講演会， オンライン開催，2021 年 10 月 15 日(**invited**).
3. ○野田 優 「カーボンナノチューブの用途に合わせた実用合成とエネルギーデバイス応用」 "Practical Production Processes of Carbon Nanotubes and Application to Energy Devices," 第 82 回応用物理学会秋季学術講演会， 特別シンポジウム SP-2.ナノ材料プロセスサイエンスシンポジウム, 12p-N105-3，ハイブリッド，2021 年 9 月 12 日(**invited**).
4. °Suguru Noda, "Progresses and future challenges of carbon nanotube production," 第 61 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 2I-2，大阪大学オンライン開催，2021 年 9 月 2 日 (**invited**).
5. °Suguru Noda, "Enhancing carbon nanotube production via careful control over catalyst," 2nd Symposium on Synthesis, Purification, Functionalization, and Manufacturing of Carbon Nanotubes and Low-Dimensional Materials, online (hosted by Rice University, USA), June 6, 2021 (**invited**).

4.4 受賞・表彰

1. 白川 寛人，李 墨宸，杉目 恒志，大沢 利男，野田 優 「触媒前駆体のミスト化担持とカーボンナノチューブの流動層合成」 "Atomization deposition of catalyst precursors and fluidized-bed synthesis of carbon nanotubes" 化学工学会第 87 年会，PE324， 神戸大学 鶴甲第 1 キャンパス＆オンライン，兵庫県神戸市，2022 年 3 月 18 日(poster) (**学生奨励賞**).
   ○安井 浩太郎，李 墨宸，杉目 恒志，越智 隼人，錦織 祐市，野田 優 「X 線管用カーボンナノチューブ電界放出電子源の作製と階層構造制御」 "Fabrication and hierarchical structure control of carbon nanotube electron field emitter for X-ray tube" 化学工学会第 87 年会，PE363，神戸大学 鶴甲第 1 キャンパス＆オンライン, 兵庫県神戸市, 2022 年 3 月 18 日(poster) (**優秀学生賞**).
2. ○岡 順也，中村 汐里，大沢 利男，李 墨宸，野田 優 「銅融液触媒を用いた化学気相成長法による高結晶性グラフェンの合成」 "Synthesis of highly crystalline graphene by chemical vapor deposition using molten Cu catalyst" 化学工学会第 87 年会，PD371， 神戸大学 鶴甲第 1 キャンパス＆オンライン，兵庫県神戸市，2022 年 3 月 18 日(poster) (**最優秀学生賞**).
   ○小坂 鷹生，横井 建人，野田 優，花田 信子 「高速水素吸蔵放出のための LaNi5-高分子樹脂構造体の創製と特性評価」 "Creation and evaluation of LaNi5-polymer resin structure for fast hydrogen-sorption" 化学工学会第 87 年会，PC246， 神戸大学 鶴甲第 1 キャンパス＆オンライン，兵庫県神戸市，2022 年 3 月 17 日(poster) (**優秀学生賞**).
3. 中前 快斗，吉江 優一，前 智太郎，金子 健太郎，李 墨宸，野田 優 「カーボンナノチューブ膜への活物質と塩の担持による高エネルギー密度 Li-S 電池の開発」 "High energy density Li-S battery with active materials and salts held by carbon nanotube paper" 化学工学会第 87 年会，PC235， 神戸大学 鶴甲第 1 キャンパス＆オンライン，兵庫県神戸市，2022 年 3 月 17 日(poster) (注目講演) (**最優秀学生賞**).
4. ○李 墨宸, 安井 浩太郎, 杉目 恒志, 野田 優 "Enhanced CO2-assisted growth of single-wall carbon nanotube arrays with Fe/AlOx catalyst annealed without CO2," 化学工学会第 52 回秋季大会 VC121， オンライン・オンサイト併用開催，2021 年 9 月 22 日 （注目講演）（**CVD**

反応分科会・若手奨励賞).

5. °Kentaro Kaneko, Keisuke Hori, and Suguru Noda, "Carbon nanotube and boron nitride nanotube make battery lighter and safer," 第 61 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-30, 大阪大学オンライン開催, 2021 年 9 月 1 日 (**若手奨励賞 & Journal of Materials Chemistry A 賞**).

4.5 学会および社会的活動

- 委員会企画 HC-11「SDGs 達成に向けた札幌宣言の実行 ー 多様な人材が活躍する未来の化学工場 ー」化学工学会第 87 年会, オンライン開催, 2022 年 3 月 17 日 (一般公開企画オーガナイザー).
  http://www3.scej.org/meeting/87a/prog/session_HC-11.html
- 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 13 回先端化学知の社会実装コロキウム」オーガナイザー, 2021 年 11 月 22 日.
  https://www.waseda.jp/fsci/wise/news/2021/10/06/6943/
- 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 12 回先端化学知の社会実装コロキウム」オーガナイザー, 2021 年 10 月 22 日.
  https://www.waseda.jp/fsci/wise/news/2021/09/17/6922/
- 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 11 回先端化学知の社会実装コロキウム」オーガナイザー, 2021 年 5 月 11 日.
  https://www.waseda.jp/fsci/wise/news/2021/04/05/6211/
- 特別シンポジウム SP-3「SDGs 達成に向けた札幌宣言の実行 ー安全な水への化学工学の貢献ー」化学工学会第 52 秋季大会, オンライン開催, 2021 年 9 月 24 日 (一般公開企画オーガナイザー).
  http://www3.scej.org/meeting/52f/prog/session_SP-3.html
- フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会 副会長.
- 日本学術会議 連携会員
- 化学工学会 SDGs 検討委員会委員長, 国際交流センター運営委員, 戦略企画委員会委員など

５． 研究活動の課題と展望

ナノ材料の実用合成プロセスの開発とクリーンエネルギー・低炭素化技術への応用を、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。

CNT 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、および触媒の高速形成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。

CNT および BNNT の合成とデバイス応用：

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。さらに CNT と同様の構造を有しながら絶縁体で無色

と反対の性質を有す BNNT の合成技術開発に科学研究費補助金･挑戦的研究（萌芽）（JP21K18858）で、BNNT 薄膜作製とデバイス応用に産学共同研究で取り組む。

CNT 薄膜、シリコン膜の作製と太陽電池への応用：

CNT 薄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。また、車載デバイス向けの CNT 透明ヒーターの開発に産学共同研究にて引き続き取り組む。

CNT 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 Li_2S_x-CNT 正極、SiO-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（A）（JP21H04633）にて開発電池技術の温室効果ガス排出削減効果の評価も新たに加え、技術の開発と評価の両輪の試みを推進する。加えて、成果の実用化研究に、産学共同研究にて継続して取り組む。