

# 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

我々は独自の流動層 CVD 法を開発し、99 wt%以上と高純度、数 100  $\mu\text{m}$  と長尺の CNT の 70% という高い炭素収率での合成を実現している (D.Y. Kim, et al., Carbon **49**, 1972 (2011).)。この CNT は高純度および長尺という特徴からリチウムイオン電池の導電材に適した性質を有し、関連技術の開発に産学共同で取り組んできた。2022 年度は、CNT 合成の肝となる触媒担持技術や反応装置・プロセスについて、2 件の国内特許 (日本国特許第 7093971 号, 2022 年 6 月 23 日登録; 日本国特許第 7149524 号, 2022 年 9 月 29 日登録) と 3 件の外国特許 (中国特許第 5287321 号, 2022 年 7 月 8 日登録; 中国特許第 108778493 号, 2022 年 2 月 11 日登録; 米国特許第 11,364,486 号, 2022 年 6 月 21 日登録) が登録された。

また、タッチパネルや透明ヒーターなどの用途が期待される透明導電膜では、透明性を保つため CNT は 10  $\text{mg}/\text{m}^2$  程度と少量しか用いることができず、CNT に高い導電性が求められる。そのため浮遊触媒 CVD 法による良質な CNT の合成技術を開発してきた。触媒原料の急速加熱・冷却により触媒粒子の核発生を高度に制御、良質な CNT の高収率合成法を開発し、1 件の国内特許が登録された (日本国特許第 7158646 号, 2022 年 10 月 14 日登録)。この技術については、文部科学省・材料の社会実装に向けたプロセスサイエンス構築事業「ナノ材料の界面・構造制御プロセスサイエンス PJ」のテーマとして 2022 年 4 月に採択された。加えて、医療、セキュリティやインフラ診断に向けて小型 X 線撮像機のニーズが高まっており、CNT を電子エミッタとした小型 X 線管の開発にも民間企業と共同で取り組んでいる。CNT 膜構造を階層制御する手法と構造を開発し、1 件の外国特許が登録された (米国特許第 11,527,378 号, 2022 年 12 月 13 日登録)。

BNNT の実用合成では、2021 年度の検討により触媒 CVD 法での合成はホウ素源と窒素源の両

方を良好に反応させる触媒開発が困難と判明したため、低コスト化・量産化の進んでいる CNT を用いた鋳型合成に注力した。電池セパレータ応用を念頭に CNT スポンジ状厚膜（10~30  $\mu\text{m}$ ）の BN コートと CNT 除去による BNNT 厚膜作製と、エアロゾルフィルターを念頭に CNT 網状薄膜（0.03~0.3  $\mu\text{m}$ ）の BN コートと CNT 除去による BNNT 薄膜作製に取り組んだ。厚膜では膜面積あたりの原料消費が多いため、安価なホウ酸（ $\text{H}_3\text{BO}_3$ ）とアンモニア（ $\text{NH}_3$ ）の反応に取り組み、多孔質 BN 厚膜の作製を実現した（図 1）。この技術に対しては電池応用で民間企業から問い合わせが来ている。薄膜では膜面積あたりの原料消費が少ないため、ホウ酸と窒素素をともに含むアンモニアボラン（ $\text{H}_3\text{NBH}_3$ ）の反応に取り組み、網状 BN 薄膜の作製を実現した（図 2）。この技術に対しては民間企業との共同研究となっている。

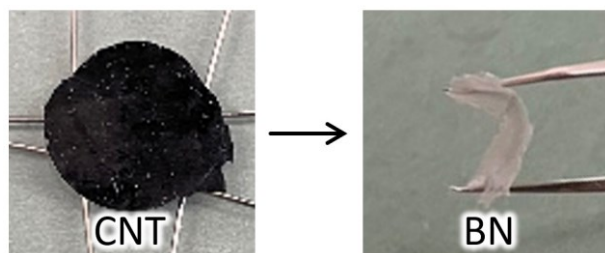


図 1. 鋳型法で合成した多孔質 BN 厚膜

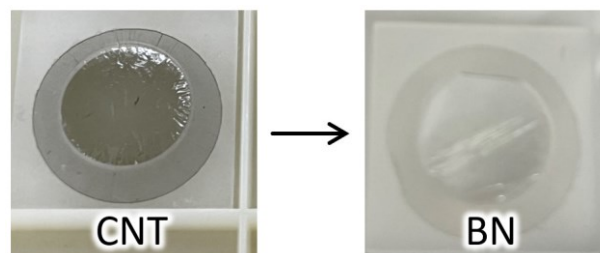


図 2. 鋳型法で合成した網状 BN 薄膜

## (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

ナノチューブの電池応用を、基盤研究(A)「安全・高性能なナノチューブベース二次電池の開発と、温室効果ガス排出削減効果の評価」(JP21H04633)および民間企業との共同研究で推進した。

電気自動車応用では航続距離拡大のため、電池のエネルギー密度向上が強く望まれている。我々は CNT を集電体、導電材、バインダーとして利用し、スポンジ状 CNT 膜中に活物質粒子を保持した軽量・高容量な自立膜電極と、高エネルギー密度の二次電池を開発してきた。今年度は、流動層法長尺 CNT を 10 種類比較検討し、正極と負極それぞれに適した CNT 構造を明らかにした（図 3；論文 1. Carbon Trends 2023）。

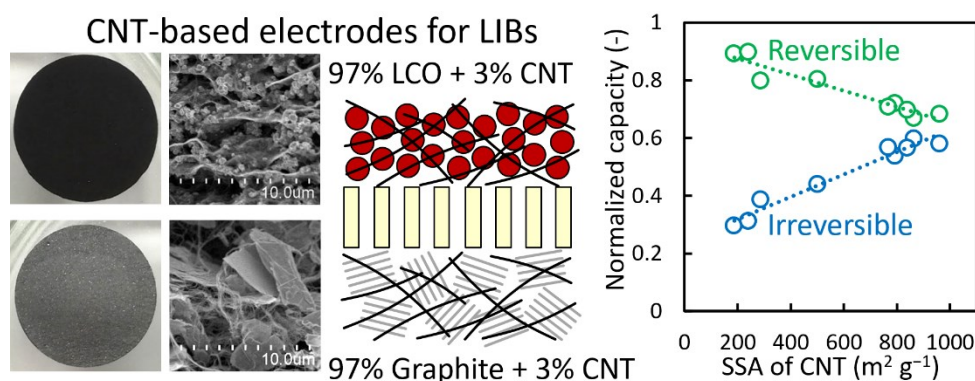


図 3. CNT ベース電池電極に適した CNT の構造（論文 1. Carbon Trends 2023）。

電池のエネルギー密度増大に伴い、安全性がますます重要となっている。また、電池の充放電に伴い発生する熱を如何に除去するかも重要となっている。これまでに高耐熱性の BNNT セパレータと CNT 集電体により、500  $^{\circ}\text{C}$  耐熱の負極|セパレータ|正極を開発してきた。今回、耐熱性に優れるイオン液体電解液を用いて高温動作電池の開発を進めた。Li 負極|BNNT セパレータ|LTO-CNT 正極の全電池により 150  $^{\circ}\text{C}$ での 200 サイクル以上の可逆動作を達成した。

電池の製造は多量のエネルギー消費と温室効果ガス排出を伴うため、ライフサイクルアセスメント(LCA)による定量化と、技術的な負荷軽減が重要となる。現行の黒鉛||NMC 電池、先行研究の Li||S 電池、本研究の Li||Li<sub>2</sub>S<sub>x</sub>-CNT 電池の LCA を実施し、本電池では硫黄の正極利用と分散・ろ過プロセスにより製造時の GHG 排出を抑制可能と確認した。一方で、利用時には Li 負極起因の短寿命により却って GHG 排出が増え、寿命改善が課題である。

また、年々普及が拡大している電池のリサイクルも重要である。使用済みリチウムイオン電池の分解と材料リサイクルを検討した。黒鉛負極は、弱酸、強塩基、熱処理の各種処理により銅箔から黒鉛を分離、再生黒鉛で新品と同等の性能を実現した。NMC 正極は 600 °C の熱処理によりアルミニウム箔から NMC を分離、容量も回復することを確認した (図 4)。前者は日本学術振興会・外国人特別研究員として着任した Natarajan 博士と、後者は次代中核研究者の所教授との共同研究として実施した。

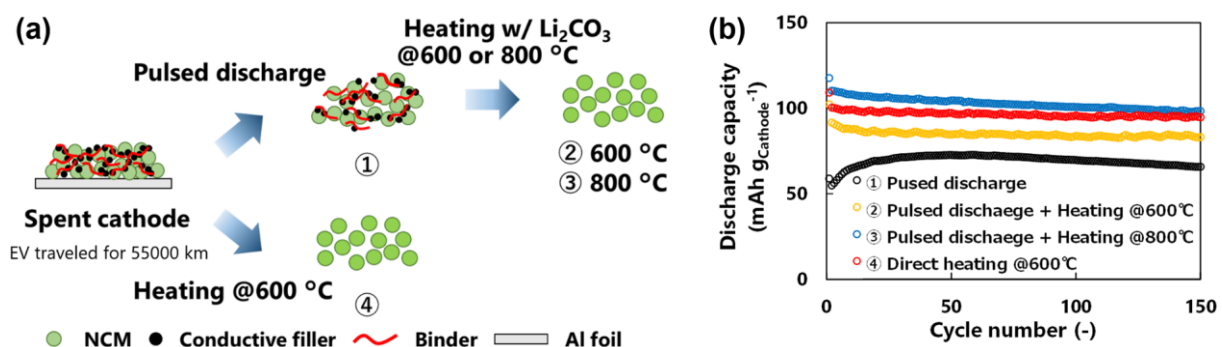


図 4. 車載用リチウムイオン電池のリサイクル (a)正極材の再生プロセス (b)再生正極材の性能

### (3) 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するとともに、電極触媒性能を正しく評価する評価手法の開発にも取り組んできた。

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原著論文、レビュー論文、および Perspective 論文を、J. Colloid Interface Sci.誌 (IF=9.965)、Mater. Today Energy 誌 (IF=9.257)などのハイインパクト誌に発表した (論文 2,3,6)。

## 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)

Jianghua Lang (理工学術院総合研究所・次席研究員)

並木 克也 (理工学術院総合研究所・研究助手)

Subramanian Natarajan (日本学術振興会・外国人特別研究員)

所千晴（環境資源工学科・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

（全て査読付き英語論文、\*責任著者、◎国際共著論文）

1. K. Kaneko, M. Li, and S. Noda\*, "Appropriate properties of carbon nanotubes for the three-dimensional current collector in lithium-ion batteries," [Carbon Trends](#) **10**, 100245 (2023). DOI:10.1016/j.cartre.2022.100245 (Open Access)
2. S. Anantharaj\* and S. Noda, "The importance of carefully choosing vertex potentials in hydrogen underpotential deposition," [Mater. Today Energy](#) **32**, 101234 (2023). DOI:10.1016/j.mtener.2022.101234 (IF=9.257)
3. ◎S. Anantharaj\*, P. E. Karthik, and S. Noda, "Ambiguities and best practices in the determination of active sites and real surface area of monometallic electrocatalytic interfaces," [J. Colloid Interface Sci.](#), **634**, 169-175 (2023). DOI:10.1016/j.jcis.2022.12.040 (IF=9.965)
4. ◎K. Lee, M.J. Lee, J. Lim, K. Ryu, M. Li, S. Noda, S.J. Kwon\*, and S.W. Lee\*, "Controlled Nitrogen Doping in Crumpled Graphene for Improved Alkali Metal-Ion Storage under Low-Temperature Conditions," [Adv. Funct. Mater.](#) **33** (2), 2209775 (2023). DOI:10.1002/adfm.202209775 (IF=19.924)
5. S. Munakata, S. Kobayashi, H. Sugime, S. Konishi, J. Shiomi, and S. Noda\*, "Ag nanoparticle-based aerogel-like films for interfacial thermal management," [ACS Appl. Nano Mater.](#) **5** (10), 15755-15761 (2022). DOI:10.1021/acsanm.2c03903 (IF=6.140)
6. S. Anantharaj\* and S. Noda, "How properly are we interpreting the Tafel lines in energy conversion electrocatalysis?" [Mater. Today Energy](#) **29**, 101123 (2022) (perspective). DOI:10.1016/j.mtener.2022.101123 (IF=9.257)
7. S. Anantharaj\* and S. Noda, "Dos and don'ts in screening water splitting electrocatalysts," [Energy Adv.](#) **1** 511-523 (2022) (perspective). DOI:10.1039/D2YA00076H

### 4.2 総説・著書

なし

### 4.3 招待講演

1. °Suguru Noda, Heng Yi Teah, and Mochen Li, "Concurrent development and assessment of carbon nanotube production processes," [12th A3 Symposium on Emerging Materials: Nanomaterials for Electronics, Energy, and Environment](#), 1I-20, Nishiwaseda Campus, Waseda University and Online, Tokyo, Japan, Nov. 7, 2022 (invited).
2. °Suguru Noda, "Production and functionalization of carbon nanotubes for electrochemical energy storage devices," [241st ECS Meeting, Nano in Japan](#), B04-0768, Vancouver, BC, Canada, June 2, 2022 (invited).
3. °Suguru Noda, "Greener production of carbon nanotubes and battery applications," [Guadalupe Workshop X: Workshop on Single Wall Carbon Nanotubes and Related Materials](#), Bandera, TX,

USA, May 16, 2022 (invited).

#### 4.4 受賞・表彰

1. °Kentaro Kaneko and Suguru Noda, "Nanotube-based architecture with ionic liquid electrolyte for high-temperature operation of Li and Li-ion batteries," [12th A3 Symposium on Emerging Materials: Nanomaterials for Electronics, Energy, and Environment](#), 2P-P25, Nishiwaseda Campus, Waseda University and Online, Tokyo, Japan, Nov. 8, 2022 (poster)([Best Poster Award](#)).
2. °Keisuke Yoshida, Suguru Noda, and Nobuko Hanada, "Heat supply and hydrogen desorption by hydrogen flow process to porous MgH<sub>2</sub> sheet," [17th International Symposium on Metal-Hydrogen Systems](#), Perth, Western Australia, Australia, Oct. 30-Nov. 4, 2022 (poster) (**Best Student Poster 3rd Prize**).
3. ○大橋 美彩子, 大沢 利男, 野田 優 「急速蒸着法による多孔質シリコン表面上への単結晶シリコン膜の作製」 "Fabrication of mono-crystalline Si film on porous Si by rapid vapor deposition method," [化学工学会第 88 年会](#), PD372, 東京農工大学 小金井キャンパス, 東京都小金井市, 2023 年 3 月 17 日 (poster) ([優秀学生賞](#)).
4. ○北原 亘, 大沢 利男, 越智 隼人, 錦織 祐市, 野田 優 「カーボンナノチューブの長尺パターン成長による電子エミッタの開発」 "Development of electron emitters by patterned growth of long carbon nanotubes," [化学工学会第 88 年会](#), PD369, 東京農工大学 小金井キャンパス, 東京都小金井市, 2023 年 3 月 17 日 (poster) ([優秀学生賞](#)).
5. ○蛭子 蒼太, 沢田 哲郎, 杉目 恒志, 大沢 利男, 野田 優 「ホウ酸をホウ素源に用いた窒化ホウ素ナノチューブの合成」 "Synthesis of boron nitride nanotubes using boric acid as a boron source," [化学工学会第 88 年会](#), PD357, 東京農工大学 小金井キャンパス, 東京都小金井市, 2023 年 3 月 17 日 (poster) ([学生奨励賞](#)).
6. ○瑞慶覧 諒大, 野田 優, 花田 信子 「高速水素吸蔵放出のための LaNi<sub>5</sub>-高分子樹脂構造体の熱伝導特性」 "Heat conduction properties of LaNi<sub>5</sub>-polymer resin structure for fast absorption and desorption of hydrogen," [化学工学会第 88 年会](#), PC249, 東京農工大学 小金井キャンパス, 東京都小金井市, 2023 年 3 月 16 日 (poster) ([優秀学生賞](#)).
7. ○Al Abri Hajar, Yoshida Keisuke, Noda Suguru, Hanada Nobuko 「Development of compact hot-filament reactor for energy efficient thermolysis of ammonia」 "Development of compact hot-filament reactor for energy efficient thermolysis of ammonia," [化学工学会第 88 年会](#), PC241, 東京農工大学 小金井キャンパス, 東京都小金井市, 2023 年 3 月 16 日 (poster) ([学生奨励賞](#)).
8. ○桜井 宏樹, 金子 健太郎, 前 智太郎, Natarajan Subramanan, 所 千晴, 野田 優 「簡易プロセスによる使用済みリチウムイオン電池正極材の再生技術」 "Simple regeneration process of positive electrodes from spent lithium-ion batteries," [化学工学会第 88 年会](#), PA166, 東京農工大学 小金井キャンパス, 東京都小金井市, 2023 年 3 月 15 日 (poster) ([プレスリリース](#), [注目講演](#)) ([優秀学生賞](#)).
9. ○宮越 すみれ, 野田 優, 花田 信子 「液体アンモニア電解による水素生成のための Ru 担持カーボンナノチューブ膜電極の開発」 金属学会次世代水素化合物研究会 2022, 早稲田大学西早稲田キャンパス, 東京都新宿区, 2022 年 12 月 1-2 日 ([優秀ポスター賞](#)).

10. ○吉田 啓佑, 野田 優, 花田 信子 「多孔質 MgH<sub>2</sub> シートへの水素流通プロセスによる 熱供給と水素放出の実験的検証」 金属学会次世代水素化物研究会 2022, 早稲田大学西早稲田キャンパス, 東京都新宿区, 2022 年 12 月 1-2 日 (優秀ポスター賞).
11. ○沓拔 佳奈, 野田 優, 花田 信子 「Ir 担持カーボンナノチューブ膜電極の開発と水溶液系でのアンモニア電解による水素生成」 [化学工学会新潟大会 2022](#), E205, 朱鷺メッセ 新潟コンベンションセンター, 新潟県新潟市, 2022 年 11 月 10 日 (学生奨励賞).
12. ○近嵐 樹, 大沢 利男, 野田 優 「触媒原料急熱による単層カーボンナノチューブの気相連続 CVD 合成」 "Continuous gas-phase CVD synthesis of single-wall carbon nanotubes via rapid heating of catalyst source" [化学工学会第 53 回秋季大会](#), DJ123, 信州大学 長野(工学)キャンパス / オンライン, 長野県長野市, 2022 年 9 月 14 日 ([CVD 反応分科会・学生奨励賞](#)).

#### 4.5 学会および社会的活動

1. 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ありたい未来社会のための化学工学ー」 化学工学会第 88 年会, 東京農工大学 小金井キャンパス, 2023 年 3 月 17 日 (筆頭オーガナイザー). [http://www3.scej.org/meeting/88a/prog/session\\_SP-3.html](http://www3.scej.org/meeting/88a/prog/session_SP-3.html)
2. 第 16 回先端化学知の社会実装領域コロキウム「再生可能エネルギー利活用技術の開発と評価と社会実装」理工学術院総合研究所・先端化学知の社会実装研究所, 早稲田大学 西早稲田キャンパス, 2023 年 2 月 27 日 (一般公開企画オーガナイザー).  
<https://www.waseda.jp/fsci/wise/news/2023/01/30/8533/>
3. 12th A3 Symposium on Emerging Materials: Nanomaterials for Electronics, Energy, and Environment, 早稲田大学 西早稲田キャンパス, 2022 年 11 月 7-9 日 (日中韓シンポジウム・主催). <http://www.f.waseda.jp/noda/A3/index.html>
4. 第 15 回先端化学知の社会実装領域コロキウム「有機合成化学・ケミカルバイオロジーと社会実装」理工学術院総合研究所・先端化学知の社会実装研究所, 早稲田大学 西早稲田キャンパス, 2022 年 10 月 12 日 (一般公開企画オーガナイザー).  
<https://www.waseda.jp/fsci/wise/news/2022/08/31/8059/>
5. 部会横断型シンポジウム ST-24 「CVD/ALD・ドライプロセスー構造・機能制御の反応工学ー」 化学工学会第 53 回秋季大会, 信州大学 長野キャンパス (ハイブリッド), 2022 年 9 月 14 日 (筆頭オーガナイザー).
6. 19th Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering (APCChE2022) Congress, SUSTAINABLE DEVELOPMENT GOAL (SDG) SPECIAL SYMPOSIUM, クアラルンプール, マレーシア (ハイブリッド), 2022 年 8 月 11 日 (一般公開企画・Students' competition・オンライン国際共同ワーク、筆頭オーガナイザー). <http://apcche2022.org/sustainable-development-goal-sdg-special-symposium/>
7. 日本学術会議公開シンポジウム「みんなで考えるカーボンニュートラルと化学」 早稲田大学 西早稲田キャンパス (ハイブリッド), 2022 年 7 月 30 日 (一般公開企画オーガナイザー).  
<https://www.sci.go.jp/ja/event/2022/326-s-0730.html>
8. 第 14 回先端化学知の社会実装領域コロキウム, 理工学術院総合研究所・先端化学知の社会実装研究所, 早稲田大学 西早稲田キャンパス (ハイブリッド), 2022 年 7 月 7 日 (一般公開企画オーガナイザー). <https://www.waseda.jp/fsci/wise/news/2022/06/15/7804/>
9. フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会 副会長.

10. 日本学術会議 連携会員.

11. 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、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法と多孔質シリコンを用いた Layer Transfer 技術の組み合わせにより、単結晶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。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  $\text{Li}_2\text{S}_x$ -CNT 正極、 $\text{SiO}$ -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) (JP 21H04633)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。さらに使用済みリチウムイオン電池の定置型用途への再利用から材料リサイクルまでの利活用シナリオを考え LCA により環境影響を評価、カーボンニュートラル達成に向けた検討をより強力に推進する。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。