

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

- ・ 安全でダメージレスな CNT の精製法の開発：

カーボンナノチューブ(CNT)はリチウムイオン電池(LIB)での導電材応用が本格化し、LIB なくてはならない素材となった。ただし CNT 合成の際に用いる触媒金属が混入しており、その除去が大きな課題である。金属粒子の多くは炭素の殻で覆われているため、炭素殻を酸化除去したうえで酸処理で金属を溶解する方法が一般的だが、酸化処理で CNT も損傷し、酸処理後の乾燥過程で CNT が強く凝集し、さらに廃液処理の問題もある。炭素材料では以前から 1000 °C 以上の温度で塩素ガスにより金属をエッチング、除去する方法により精製が行われてきた。この方法が CNT にも適用され、産業利用も始まっている。しかし塩素ガスは腐食性と毒性が高く、漏洩した際のリスクが大きい。我々は、FeCl₃ 水溶液で金属 M を溶解できることに着目、1000 °C 程度にて気相反応にて $M(s) + xFeCl_3(g) \rightarrow MCl_x(g) + xFeCl_2(g)$ の反応で CNT から金属を除去する方法を発案した。各種 CNT に適用、物理蒸着(PVD)および化学蒸着(CVD)による単層 CNT および多層 CNT から、CNT を損傷せずに Fe、Co、Ni、Y などの金属を除去できることを示した(業績論文 7)。本法は 2023 年 5 月 12 日に日本国特許第 7278539 号として登録された。また本法は産総研の斎藤毅博士によっても CNT 精製に有効であることが確認された(業績論文 6)。

- ・ 軽元素を用いた高容量リチウムイオン電池の開発：

LIB のより大規模な利用に向け、安価な材料を用いたより高性能な LIB の開発が望まれている。負極には黒鉛が長らく用いられてきたが、すでに理論容量 372 mA h/g に迫っており、これ以上の高容量化が困難である。そこで、より高い理論容量 1710 mA h/g を有し資源豊富な

ケイ素からなる一酸化ケイ素(SiO)を、黒鉛負極に添加する形で利用され始めている。本研究では、主成分を SiO とした高容量負極の開発に取り組んだ。本プロジェクト研究では CNT のスポンジ状自立膜を三次元集電体とした軽量・高容量な CNT ベース電極技術を開発してきた。ここでは市販の炭素被覆 SiO 粒子(SiO/C)を用い、SiO/C を 85 mass% と高めた SiO/C-CNT 負極を開発し、Li 金属を対極とした半電池試験により高容量密度を実現した(業績論文 8、特開 2023-126032)。しかし SiO は最初の充電時に不可逆反応により Li_4SiO_4 を形成し、また高い比表面積を有す CNT 表面には不可逆的に固体電解質界面相(SEI)を形成して、多量の Li を消費する。そこで、予め SiO/C-CNT 負極をリチオ化したうえでセル化するプレリチオ化法を開発、Ni-Co-Mn 系(NCM)正極材を用いた NCM-CNT 正極と組み合わせた全電池を開発した(業績論文 2)。Si、O、C と資源豊富な軽元素を用いた高容量負極は、LIB の大規模利用に向けた重要な技術となる。

- ・ 高効率水電解水素製造に向けた安価な遷移金属を用いた高活性電極触媒の開発：
本プロジェクト研究で次席研究員を務めた Sengeni Anantharaj 博士は、インド工科大学(IIT) Kanpur 校の助教授として栄転したが、栄転後も再生可能エネルギーを用いたグリーン水素製造に向け、安価な遷移金属を用いた高性能水電解触媒の開発に共同で取り組んだ。その成果を原著論文(業績論文 1,3,4)および総説論文(業績論文 5)としてハイインパクト誌に発表した。

3. 共同研究者

花田 信子 (応用化学科・専任講師)

平尾 雅彦 (応用化学科・客員教授)

Zih-Ee LIN (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)

Yuli WEN (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)

TEAH, Heng Yi (東京大学・「プラチナ社会」総括寄付講座・特任講師)

斎藤 毅 (産業技術総合研究所・材料・化学領域・上級主任研究員)

Anantharaj Sengeni (IIT Kanpur・助教授)

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. ◎S. Anantharaj* and S. Noda, "Prior oxidation of Ni substrates increases the number of active sites in Ni_3S_2 obtained by sulfidation and enhances its multifunctional electrocatalytic activity," [J. Mater. Chem. A](#) **12**, 5793-5804 (2024).
[DOI:10.1039/D3TA07513C](#)
2. T. Mae, K. Kaneko, H. Sakurai, and S. Noda*, "A stable full cell having high energy density realized by using a three-dimensional current collector of carbon nanotubes and partial prelithiation of silicon monoxide," [Carbon](#) **218**, 118663 (2024).
[DOI:10.1016/j.carbon.2023.118663](#)

3. ©S. Anantharaj*, M. Li, R. Arulraj, K. Eswaran, S. F. CM, R. Murugesan, A. Maruthapillai, and S. Noda, "A tri-functional self-supported electrocatalyst featuring mostly NiTeO₃ perovskite for H₂ production via methanol-water co-electrolysis," Chem. Commun. **59**, 12755-12758 (2023). [DOI:10.1039/D3CC02568C](https://doi.org/10.1039/D3CC02568C)
4. ©S. Anantharaj*, P.J.J. Sagayaraj, M.S. Yesupatham, R. Arulraj, K. Eswaran, K. Sekar, and S. Noda, "The reference electrode dilemma in energy conversion electrocatalysis: 'Right vs okay vs wrong'," J. Mater. Chem. A **11**, 17699-17709 (2023). [DOI:10.1039/D3TA03145D](https://doi.org/10.1039/D3TA03145D)
5. ©S. Anantharaj* and S. Noda, "Electrochemical dealloying-assisted activity enhancement: The next big thing in water electrosplitting!" Nano Energy **114**, 108624 (2023) (review). [DOI:10.1016/j.nanoen.2023.108624](https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2023.108624)
6. Y. Kuwahara, F. Nasrin, M. Tabuchi, H. Kataura, R. Yuge, S. Noda, and T. Saito*, "Prompt and effective purification for thin single wall carbon nanotubes by dry process using ferric chloride," Carbon **213**, 118207 (2023). [DOI:10.1016/j.carbon.2023.118207](https://doi.org/10.1016/j.carbon.2023.118207)
7. H. Tanaka, T. Goto, K. Hamada, K. Ohashi, T. Osawa, H. Sugime, and S. Noda*, "Safe and damage-less dry-purification of carbon nanotubes using FeCl₃ vapor," Carbon **212**, 118171 (2023). [DOI:10.1016/j.carbon.2023.118171](https://doi.org/10.1016/j.carbon.2023.118171) (Open Access)
8. T. Mae, K. Kaneko, M. Li, and S. Noda*, "Stable and high-capacity SiO negative electrode held in reversibly deformable sponge-like matrix of carbon nanotubes," Carbon **209**, 118014 (2023). [DOI:10.1016/j.carbon.2023.118014](https://doi.org/10.1016/j.carbon.2023.118014) (Open Access)

4.2 総説・著書 なし

4.3 招待講演

1. ○ Suguru Noda, "From Efficiency to Sufficiency for Sustainability - Reconsider spatio-temporal scales and indicators with sufficiency viewpoints and re-solve efficiency," Intelligent Services: a Social Perspective, Tokyo Tech Academy for Convergence of Materials and Informatics, Hybrid, Dec. 7, 2023 (keynote).
2. ○ Suguru Noda, "Safe and damage-less dry-purification of carbon nanotubes using FeCl₃ vapor," 13th A3 Symposium on Emerging Materials: Nanomaterials for Electronics, Energy, and Environment, Korea University, Seoul, Korea, Oct. 30, 2023 (invited).
3. ○ Suguru Noda, Heng Yi Teah, and Mochen Li, "Concurrent development and assessment of carbon nanotube production processes," 2nd International Workshop on Multi-Functional Nanocarbon Fibers (MNF2023), Korea Institute of Science and Technology (KIST), Jeonbuk, Korea, May 14-17, 2023 (invited).
4. ○ 野田 優 「カーボンナノチューブの実用合成、精製、電池応用と技術評価」 第 60 回 粉体に関する討論会, 東京ガーデンパレス, 東京都文京区, 2023 年 11 月 8-10 日 (invited).
5. ○ 野田 優 「サステナビリティと研究開発の一考察: 再エネと蓄電池とナノテクを例として」 SPEED2023 第 3 回研究会, 早稲田大学 121 号館, 東京都新宿区, 2023 年 10 月 24 日 (invited).

4.4 受賞・表彰

1. 田中 駿, 後藤 拓磨, 大沢 利男, 野田 優 「安全なエッチング剤を用いたカーボンナノチューブの乾式精製法の開発」 "Development of a dry purification method for carbon nanotubes using a safe etching agent," 化学工学会第 89 年会, PE349, 大阪公立大学 中百舌鳥キャンパス, 大阪府堺市, 2024 年 3 月 20 日 (poster) (注目講演) (優秀学生賞).
2. 大橋 美彩子, 大沢 利男, 野田 優 「単結晶 Si 基板への多孔質層形成、単結晶 Si 膜の急速エピタキシーと機械的剥離」 "Formation of porous layer, rapid epitaxy, and detachment of monocrystalline Si film on and from monocrystalline Si wafer," 化学工学会第 89 年会, PE340, 大阪公立大学 中百舌鳥キャンパス, 大阪府堺市, 2024 年 3 月 20 日 (poster) (優秀学生賞).
3. 岡 順也, 岩崎 秀治, 西浪 裕之, 有馬 淳一, 大沢 利男, 野田 優 「化学気相成長法によるシリコン-活性炭複合材料の作製とリチウムイオン電池負極への応用」 "Production of silicon-activated carbon composite materials by chemical vapor deposition for negative electrode of lithium-ion battery," 化学工学会第 89 年会, PE326, 大阪公立大学 中百舌鳥キャンパス, 大阪府堺市, 2024 年 3 月 20 日 (poster) (最優秀学生賞).
4. 海老名 沙羅, 野田 優, 花田 信子 「Ir 担持カーボンナノチューブ膜電極を用いた水素生成のための水溶液中アンモニア電解」 "Ammonia electrolysis in aqueous solution for hydrogen production using Ir supported carbon nanotube film electrode," 化学工学会第 89 年会, PB245, 大阪公立大学 中百舌鳥キャンパス, 大阪府堺市, 2024 年 3 月 19 日 (poster) (優秀学生賞).
5. 甲斐田 敬済, 蛭子 蒼太, 白 鎮碩, 干場 弘治, 大沢 利男, 野田 優 「カーボンナノチューブへの窒化ホウ素コーティングとリチウムイオン電池への応用」 "Coating of Carbon Nanotubes with Boron Nitride for Application to Lithium-Ion Batteries," 化学工学会第 89 年会, PB242, 大阪公立大学 中百舌鳥キャンパス, 大阪府堺市, 2024 年 3 月 19 日 (poster) (優秀学生賞).
6. ○吉田啓佑, 野田優, 花田信子 「触媒添加 MgH₂ 粒子・カーボンナノチューブ複合シートの大気下での作製」 日本金属学会 「水素が関わる材料科学の課題共有研究会」 東京工業大学大岡山キャンパス, 東京都目黒区, 2023 年 12 月 7-8 日 (優秀賞(ポスターの部)).
7. 村上 路有久, 野田 優, 花田 信子 「液体アンモニア電解による水素生成の電流効率に対するカソード副反応が及ぼす影響」 "Effect of cathodic side reaction on current efficiency of hydrogen generation in liquid ammonia electrolysis," 化学工学会山形大会 2023, A213, 山形テルサ, 山形県山形市, 2023 年 8 月 9 日 (学生奨励賞).

4.5 学会および社会的活動

1. The 23rd International Conference on the Science and Applications of Nanotubes and Low-Dimensional Materials (NT23), Palais des Congres, Arcachon, France, June 4-9, 2023.
Symposium on thin films, fibers, 3D materials and their properties 共同チェア.
2. 20th Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering (APCChE2022) Congress, Pasay City, Philippines (ハイブリッド), 2023 年 9 月 8 日.

SDGs Special Symposium - Research Proposals on SDGs from Youth 筆頭オーガナイザー.

<https://noda.w.waseda.jp/APCChE23-SDGs/index.html>

3. 化学工学会 CVD 反応分科会 第 39 回シンポジウム「二次元材料の合成と応用の最新動向と展望」早稲田大学西早稲田キャンパス，東京，2023 年 11 月 14 日．共同オーガナイザー
<https://scej-cre.org/cre/cvd/report/report-symp39.html>
4. フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会 副会長.
5. 日本学術会議 連携会員.
6. 化学工学会 SDGs 検討委員会副委員長，国際交流センター運営委員，戦略企画委員会委員など

5. 研究活動の課題と展望

2023 年度で本プロジェクト研究「ナノ材料の実用的合成プロセス開発と応用展開」は終了し、2024 年度より新しいプロジェクト研究「材料・デバイスの持続可能な製造と利用」を開始する。持続可能性のためには、環境への調和、再生可能エネルギーの利活用、および資源の循環利用が欠かせない。そのためには社会での技術利用のシナリオを描き、既存技術を組み合わせつつ、足りない技術を開発し、システムとして実装する必要がある。また新技術、システムの開発のみならず、それらの社会実装時の環境、エネルギー、資源への影響を客観的・定量的に評価し、現状や他の技術・システムとの比較も欠かせない。「持続可能性のための持続可能なものづくり」を目指し、技術の開発と評価の両輪の試みを、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。