

早稲田大学 理工学術院／ナノ・ライフ創新研究機構  
野田優 教授

常識にとらわれず、「カーボンナノチューブ」、「グラフェン」、「シリコン薄膜」といった炭素材料とシリコン材料のナノテクノロジーの基盤構築を目指す。2005年に「化学工学会奨励賞」、2014年度春学期と2016年度春学期に「早稲田大学ティーチングアワード」、2017年に「IEEE Electron Devices Society, 2016 EDS Paul Rappaport Award」を受賞。



## 夢の材料を現実へ!

### 高純度・長尺カーボンナノチューブの実用合成

20世紀のものづくりの歴史を振り返ってみますと、物質的な豊かさを求め、実に多様な元素を組み合わせる様々な材料やデバイスを作ってきました。ただ、今後も同じようなことを続けると、希少元素は不足します。ナノテクノロジーは、同じ化学組成でも構造を変化させることで、物性や機能を制御することができますので—資源不足が顕在化している状況を鑑みるに—持続可能社会の実現にとっても大きな役割を果たせるのではと考えています。なかでも、いま私が注目しているのが、炭素(カーボン)です。資源的にも豊富ですし、原子番号6番で軽いです。カーボンナノチューブは炭素の単原子層ないし数原子層のシートが円筒状となった材料で、高比表面積に加え、導電性、熱伝導性、熱的・化学的安定性、引張強度と柔軟性などに優れた特性も持っています。そのため研究段階ではよく使用されますが、企業が広く実用化できるレベルまでには中々至っていません。

私はこのカーボンナノチューブを「炭素だけでできている高分子」と例えています。ひとえにナノチューブと言っても種類は豊富ですし、作り方も様々です。主な作り方は物理的方法と化学的方法があり、化学的方法も触媒の使い方ですらに3つに大別されますが、どれも「質より量」「量より質」とどちらかに偏ってしまい「質と量」がともに優れた合成法は確立していません。シリコン基板の上に触媒をつけて合成すると、ナノチューブをミリメートルまで長く成長できます<sup>[1]</sup>。半導体産業で使われる丁寧な方法ですが、ナノチューブの量は少ししか得られません。そこで、シリコン基板をセラミックビーズに変えて縦型の反応器に三次元的に充填し、反応場の表面積を数桁増やす検討をしました(図1)。反応器を加熱したままガスを下部から上方へ流通し、ビーズを流動化させます。供給するガスを切り替えることで、ビーズに触媒を付着させ、ビーズ上でナノチューブを成長させ、ガスを高速で流してナノチューブをビーズから分離・回収し、再びビーズに触媒を付着させるというシステムを開発しました。この方法では、原料のアセチレンが0.3秒と

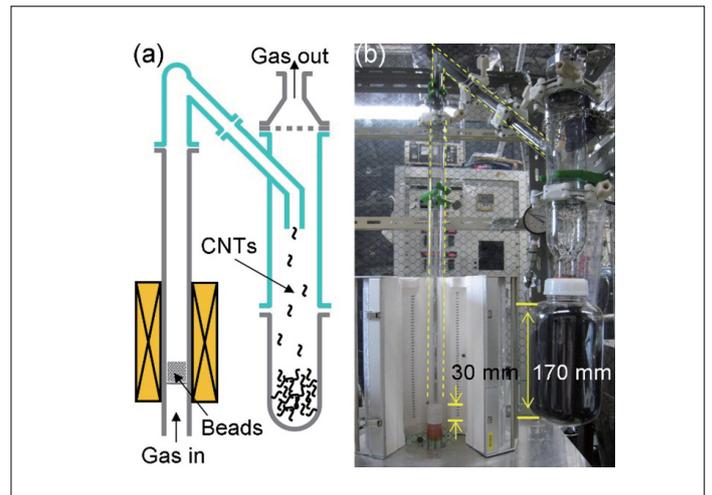
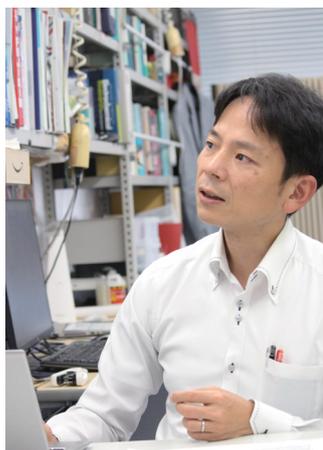


図1 高純度・長尺カーボンナノチューブの高速・高収率合成<sup>[2]</sup>

短時間で反応器を通過する間に、その70%をナノチューブに変換できます。化学産業で使われる流動層法という方法ですが、シリコン基板上と同様に長尺のナノチューブを、ずっと高い生産性と収率で合成できるようになりました。さらに、純度も99%超と高く殆ど触媒が入っていないため、精製処理なしで各種の用途に使えるのも特徴です<sup>[2]</sup>。

## 前提を変える! ナノチューブベースの蓄電池

リチウムイオン電池の普及が加速し、その高容量・高出力化の研究開発競争が進んでいます。正極にアルミニウム箔、負極に銅箔を用い、これら金属箔集電体の上に、遷移金属酸化物(正極)や黒鉛(負極)といった活物質を、バインダ、導電助材とともに塗って、電池は構成されています。金属箔に塗る活物質を、より多くのリチウムイオンを出し入れできる物質に置き換える研究が広く行われています。例えば、正極は硫黄、負極はシリコンに変えるだけで、同じ量の活物質で10倍のリチウムイオンの充放電が可能です。しかし、



これらの高容量活物質は充放電時に体積が変化するので、金属箔から剥離してしまい、厚く塗ることができない問題を抱えています。

その一方で、金属箔を用いた基本構造自体を変えたらどうなるのか。こう考えることもできます。というのも、金属箔自体が重く表裏二面しか持っていないので、金属箔よりも厚く塗る必要が生じ、結果、活物質がはがれる問題を生じているからです。そこで私たちは、金属箔をナノ

チューブに置き換える研究を行っています。具体的には、ナノチューブを液中に分散し、ろ過するだけで、和紙のような自立膜を作れます。この膜はスポンジのように空隙を沢山持ち、厚さ数十 $\mu\text{m}$ の紙は外表面積の数千倍の内表面積を持ちます。ここに硫黄(正極)とシリコン(負極)を閉じ込めると、個々のナノチューブあたりの活物質が少量でも、膜全体では多量の活物質を保持することができます。このスポンジは導電性が高く柔軟ですので、内部で活物質が膨張・収縮してもはがれません。ナノチューブ1%で活物質99%を保持した電極を作れることも分かってきました(図2)<sup>[3]</sup>。重い金属箔やバインダ、導電助剤がいなくなり、活物質の充填割合を大きく向上できます。プロジェクトで具体的な電池構成を設計していますが、その目標値の半分を達成するだけでも、かなり画期的な性能が達成できると見込んでいます。

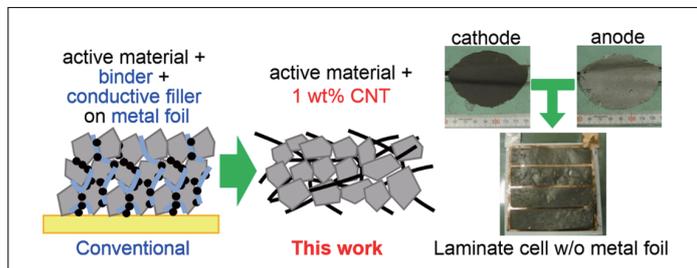


図2 カーボンナノチューブをベースとしたリチウムイオン電池<sup>[3]</sup>

### 省エネ・省資源・省時間製造! シリコン膜太陽電池の開発

もうひとつ注目している物質、それがケイ素(シリコン)です。周期表で炭素の隣にあり、資源も豊富です。

現在、太陽電池の9割以上がシリコン板を使った太陽電池ですが、モジュールコストの3分の2がシリコンのセル、さらにその半分がシリコンの板と言われています。また、シリコンの板の製造には莫大なコストがかかるだけでなく、モジュールを製造する過程で排出される二酸化炭素のおよそ7割がシリコンの板を作るまでに発生しています。つまり、シリコンの板をいかに効率良く作るかというのは、とても重要な課題です。太陽電池用のシリコンには高い結晶性が求められるので、これまで、シリコン結晶は丁寧に作るのが従来の常識でしたが、私たちは、1分で厚さ10 $\mu\text{m}$ の単結晶膜や大粒径多結晶膜を製膜する技術を開発しました<sup>[4]</sup>。現行のシリコン太陽電池の基板は、厚さ180 $\mu\text{m}$ 、切り代などを含めると400 $\mu\text{m}$ 相当のシリコンを使っていますので、シリコンの利用効率を数十倍に高められ、また厚さ10 $\mu\text{m}$ の結晶シリコンは柔軟ですの

でフレキシブルな太陽電池も可能と考えています。ロールツーロールの一貫製造が究極の目標です(図3)。一方で、シリコンの塊から数秒で蓄電池用のナノ粒子を合成することもできるようになっています<sup>[5]</sup>。

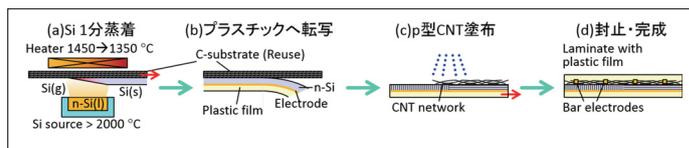


図3 フレキシブル結晶シリコン膜太陽電池の省資源・高速製造のコンセプト

エネルギー技術は安く実現してこそ広く普及し課題解決に貢献できます。自然エネルギー(再生可能エネルギー)は高価と国内では思われていますが、世界では安価な時代が来ています。炭素やケイ素といった資源の制約の緩い材料を使った高性能なエネルギーデバイスの、低コスト・省資源・高速製造を実現することで、自然エネルギー利用拡大に貢献したく思っています。

### 企業にアピール

大学では「0から1」を生むオリジナルな研究が重視され、既に沢山の「1」があります。一方で、社会や消費者から見れば、どの「1」(技術シーズ)を用いるかは問わず、「1を100」にして課題を解決することが重要です。シーズが多様化し、ニーズが複雑化した現在、「0から1」は学、「1から100」は産という分業は機能しなくなってきています。化学工学は元来、実学であり、産学協働により、日々生み出される「1」をうまく選び組み合わせ「100」へと繋げていきたいと思います。

### 参考文献

- [1] Z. Chen, D.Y. Kim, K. Hasegawa, and S. Noda\*, "Methane-assisted chemical vapor deposition yielding millimeter-tall single-wall carbon nanotubes of smaller diameter," ACS Nano 7 (8),6719-6728 (2013). DOI:10.1021/nn401556t
- [2] 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). DOI:10.1016/j.carbon.2011.01.022
- [3] 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). DOI:10.1016/j.jpowsour.2016.04.130
- [4] Y. Yamasaki, K. Hasegawa, T. Osawa, and S. Noda\*, "Rapid vapour deposition and in situ melt crystallization for 1-min fabrication of 10- $\mu\text{m}$ -thick crystalline silicon films with a lateral grain size of over 100  $\mu\text{m}$ ," CrystEngComm 18 (19), 3404-3410 (2016). DOI:10.1039/C6CE00122J
- [5] 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). DOI:10.1016/j.jpowsour.2017.07.115