

(IV) 分相法ポーラスガラス—ナノテクノロジー基材、CNT 合成基板としての応用—

株式会社 奥村坩堝製造所 研究室 主任 池端 潤一
代表取締役社長 多田 嘉宏

連絡先：okumurarutubo@okumurarutubo.co.jp

株式会社 ミカサナノテクノ 代表取締役社長 長澤 浩 (理学博士)

連絡先：http://www.mikasa.co.jp/nano/index.html

これまで分相法ポーラスガラスについて、その特徴と開発経緯、そしてこれまで試みられ且つ試みた各種アプリケーションについて纏め、今回は特にこのポーラスガラスの特徴が大きく出せているバイオメディカル分野への応用について報告した。

今回は、このポーラスガラスが開きうる大きな領域として、まずナノテクノロジー素材としてのポーラスガラスの立ち位置と、SW-CNT の分野への応用を中心にその意義と特徴をまとめてみたい。

1、ナノテクノロジー

2000 年にクリントン米国元大統領が大きく

「ナショナルナノテクノロジーイニシアティブ (NNI)」構想を提案した。

このときの彼の言葉を借りるなら、即ち

- ・鉄鋼よりも 10 倍つよく、しかもずっと軽い材料 (素材)
- ・国会図書館の情報を角砂糖の大きさのメモリに収容 (IT)
- ・ガンを細胞数個程度の段階で検出 (ナノバイオ) する手段を作り出す。(クリントン元大統領)

「ナノテクノロジーとは、原子や分子の配列をナノスケール (1~100nm) で自在に制御することにより、

ナノテクノロジー研究の歴史

1959 ファインマン教授の講演 長澤 個人史

1962 久保効果の提唱

1969 江崎玲於奈博士による超格子の提案

1974 「ナノテクノロジー」の概念を提唱 谷口紀男教授

1981-1986 林超微粒子プロジェクト

1979 ポーラスガラスの研究開始

1981 STMの発明

1984 フラーレンの発見

1986 AFMの発明

1991 カーボンナノチューブの発見

1995 新規銀ナノ粒子合成法の発見

2000 米国においてNNIを策定

2000 PG/SW-CNT法の発明

望みの性質を持つ材料、望みの機能を発現するデバイスを実現し産業に活かす技術素材、IT、バイオなど広範な産業の基盤に関わるもの」であり、米国の国家ナノテクノロジーイニシアティブ（NNI）として戦略と位置付けた。

じつは、この言葉の中で「イニシアティブ」は重要な言葉で、先立つレーガン大統領の戦略防衛構想（Strategic Defense Initiative, SDI；「S」は「Space」や「Star」では無い！）通称スターウォーズ計画として有名な計画の中の「Initiative」そのものであり、主導的立場は渡さないぞと云う意思表示と考えたほうが良い。

クリントンの「NNI」における競争相手は明確に日本であった。「NNI」ホームページ中の各国の星取表中、過半数が日本にリードがあった。すなわちその時点では、日本のコロイド触媒技術、IT、素材とも一歩リードしていたのだが、実際の日本政府は「アメリカに追いつかねば！」とばかり、正確に日本の実力を理解せずにあたかも日本が後塵を拝しているかのように科学技術基本計画を定めた感がある。おかげさまで大半の部分は、政府の企図した通り、アメリカの後塵を拝す位置に収まっているような気がする。

さて、実は分相法ポーラスガラスはナノテクノロジー分野の素材として、実にユニーク且つオンリーワンの素材としての実力を有している。

前回、バイオメディカル素材としてのポーラスガラス利用を述べたが、これはクリントンの「ナノバイオ」そのものである。

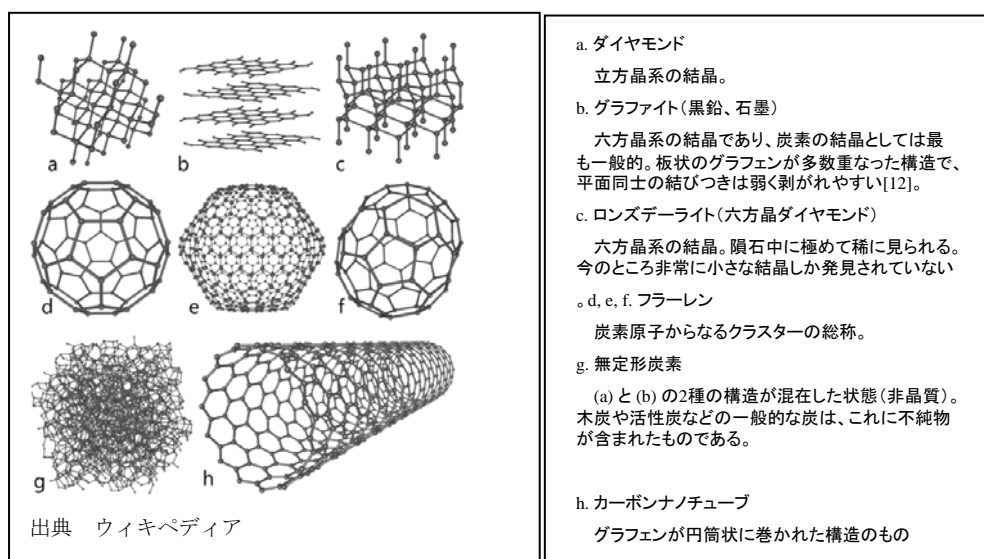
また、分離基材としてもナノ材料そのものとしての見方ができる。

そして、もう一点の

- ・鉄鋼よりも10倍つよく、しかもずっと軽い材料（素材）

これは、明確に「CNT: カーボンナノチューブ」を指し示しているが、正にポーラスガラスはこれに係る。

（日本でも、科学技術基本計画における重点推進4分野「ライフサイエンス」「情報通信」「環境」「ナノ材料」の一つ）



2、オールドカーボン、ニューカーボン、ナノカーボン

フラーレン、カーボンナノチューブ、グラフェンの三種をナノカーボンと呼ぶことに余り大きな反対は無いだろう。

大昔から炭素材料は人間にとって身近な材料であった。人類が人類となったはしりが「火」の利用であったとすると、そこには木炭があり壁画を描くときにも使い、入れ墨にも使い、銅を熔解し青銅を作り、鉄を鍛えた。薪では出せない高温は炭に頼らざるを得ず、またクリーンな燃料として、江戸などの都市部での煮炊きは炭により、屋内で煮炊きが可能になった。炭は木材から作られる。草類からは作れなかった。従って、木材・木炭の有無が、国力そのものであった時代があったに違いない。

製鉄のための木炭の枯渇がドイツの黒の森を一度は禿山にし、イギリスを禿山にした。

木炭の枯渇が、石炭の利用になった。しかしながら石炭は「炭素」材料では無い。石炭も石油も（実際には薪も）炭化水素であり炭水化物であり炭素化合物であることを忘れてはならない。近代製鉄の成功は、石炭製鉄ではなく、石炭を蒸し焼きにした「石炭から作った炭」である「コークス」を用いたことにあると考えられる。

この「炭」に新しい命を吹き込んだのは、やはり「トーマス・エジソン」であろう。

エジソンこそが単なる燃料から「炭素フィラメント」と言う機能材料をもたらした。

また、機能材料としての炭素としては「活性炭」も現在に至るまでその機能を発揮し続けている。そして、革命がおこった。カーボンファイバーの発明である。「炭素フィラメント」もカーボンファイバーであるが、通常カーボンファイバーと言われるものは新藤先生が発明した PAN 系カーボンファイバーのことであろう。ここからがニューカーボンの時代と言って良いだろう。

さて、本稿はポーラスガラスの話である。ガラスの話をしなければならない。実は機能性ガラス、ニューガラスにとっての最大のライバルがこのニューカーボンであり機能性カーボンの一群である。

前々回に述べた 1979 年のポーラスガラスにとってのイノベーションの時点で、筆者が細孔測定の為、当時の大工試・一部である炭素研究室に計測器を借りに行ったところで、初めて骨格構造を持つポーラスガラスの発見をしたとき、炭素研にいた筆者と同じ立場の学生研修生に、そのデータを見て「活性炭より低いね」と言われ「たいした細孔ではないんだ」と思い研究室に帰った記憶がある。このデータを当時の指導教官であった江口清久博士に提出したところ、思わず、江口先生の「狂喜乱舞」に出会った。これが、江口先生自身 1958 年から 21 年間の研究で目指していながら出来なかった実験結果であり、この領域で世界中の誰もがなし得なかった実験であると理解したのは数日後であった。

ガラスでは、長年出来なかった構造が、炭素（活性炭）では、容易に作成されていた、それほどに「炭素」材料は強敵である。

その後筆者が就職した「ガラス繊維」業界において、その時点で既に「カーボンファイバー」の足音が聞こえており、筆者の在籍時においてガラス繊維の優位点は値段だけに成りつつあったし、現時点では強化材としては明らかに炭素繊維の時代と成っている。

吸着剤の世界では脱臭は「活性炭」ガラスではないが「シリカゲル」は辛うじて吸湿材として使われており、本来対抗できるはずの「ポーラスガラス」は影も見ない。

特に三種のナノカーボンに至っては、ガラス・セラミック業界は太刀打ちできない。ウィスカーは、石綿同様発がん性で葬られた。ノーベル賞を取れる材料はない、と云うのが 2000 年時点での筆者の感想であった。

3、ポーラスガラスと SW-CNT の出会い

2000 年開催のナノ学会は、神戸大学で開催された。この時一つの出会いがあった。ポーラスガラスとカーボンナノチューブの出会いである。

ポスター会場が終わった後、誰とは無に少し話をしよう（飲みに行こう！）と会場にいた十数人ほどが元町の中華街に繰り出した。そこで、目の前に座った研究者と話を始めた。お互いに「どんな研究してるの？」「私は、カーボンナノチューブ貴方は？」「私はポーラスガラスと銀ナノ粒子ですよ、カーボンナノチューブも面白そうですね」等々、分野を渡って色々な話が交わされた中でカーボンナノチューブ合成の話が出た。

「シングルウォールナノチューブは今後面白い材料で再現良く合成したいが、モレキュラシーブ上での合成では再現性に難がある。多分細孔の大きさが作用していると思うのだが、細孔がコントロールできる無機材料はありませんか？」「ありますよ、試してみます？」と言う会話があり、その場でコラボレーションの話がまとまりサンプルの提供を行った。

これが、PG/CNT 合成法の始まりとなった。

相手の研究者は、当時・東京都立大学（現在の首都大学東京）・理学部助手：鈴木信三 氏（現・京都産業大学・理学部・教授）であり、阿知波 教授門下の CNT 研究者であった。

サンプル提供から 1 か月、「大変なことが起きました！ とにかく一度来てください。」との一報で、南大沢の当時の都立大学（現・首都大学）に駆けつけると、ラマンスペクトルの結果を見せられ、「シングルウォールカーボンナノチューブが選択的に、しかも高効率で生成されています。収量は、スーパーグローブ並み、チャンピオンです。」と言われても、チンプンカンプンだった記憶がある。

いずれにしろ、そこから CNT とポーラスガラスのコラボレーションが始まった。

4、ナノテクノロジーの開く未来

ナノテクノロジー材料の中で最も注目があがりながら、最も実用化が遅れているのが CNT 関連と思われる。

・ナノバイオは曲がりなりにも DNA チップの実用化、あるいはシーケンサーの発展とヒトゲノム計画の進展があった。

・IT のナノテクは最も進展して今や IC のデザインルールは 30nm になり、フラッシュメモリーが手の内にあり、通常使用するスマートフォンは昔のクレーワンに相当する事実上一昔前のスーパーコンピュータになっている。

・しかしながら、強度材料面では、一昔前のカーボンファイバーがボーイング 787 に使われる段階で未だナノ材料には程遠い。

新技術の進展を阻むものは何かと考えたとき、ポーラスガラスの課題と重なってくる。

これまでの連載に記載した通り、1979 年の進展まで分相法ポーラスガラスは物性の安定が取れなかった。つまり、再生産性に於いて問題を抱えていた。

同じものが作れなければ、製品化は出来ない。

CNT に於いての課題も、同じポイントにあった（ある）と理解している。

但し、これは MW-CNT と SW-CNT に於いてはその問題点は異なる。

(MW-CNT : マルチウオール)

長ネギのように壁が多数のグラファイト構造からなるカーボンナノチューブ、飯島先生が見つけた。

(SW-CNT : シングルウオール)

壁が1層だけからなる CNT

[CNT の製造方法] (以下、出典ウィキペディアからの抜粋)

これまでに報告されている CNT 合成方法は、主に以下の方法である。

(アーク放電法)

飯島先生の発見した方法、炭素電極間でアーク放電をすることにより電極間に生成する。最も安く大量に合成できるが純度が低くスス成分を多く含むため、精製に時間とコストがかかる。またできる CNT のバラツキも大きい。黒鉛電極をアーク放電で蒸発させた際に陰極堆積物の中に MWNT が含まれる。その際の雰囲気ガスは He や Ar、CH₄、H₂ などである。

金属触媒を含む炭素電極をアーク放電で蒸発させると SWNT が得られる。金属は Ni や Co、Y、Fe などである。

(レーザーアブレーション法)

Ni-Co、Pd-Rd などの金属触媒を混ぜた黒鉛に YAG レーザーを当て蒸発させ、Ar の気流で 1,200°C 程度の電気炉に送り出すと炉の壁面に付着した SWNT が得られる。

高純度な SWNT が得られるが、大量合成には向かない。触媒の種類と炉の温度を変えることで直径を制御できる。

(CVD 法)

触媒金属のナノ粒子とメタン (CH₄) やアセチレン (C₂H₂) などの炭化水素を 500~1,000°C で熱分解して CNT を得る。大規模生産向けの手法。

・ DIPS 法 (気相流動法)

通常のアルコール CVD 法や SG-CVD 法は基盤を用いる。これに対し DIPS 法は、触媒 (その前駆体を含む) 及び反応促進剤を含む含炭素原料をスプレー等で霧状にして高温の加熱炉に導入することによって単層カーボンナノチューブを流動する気相中で合成する。DIPS 法は CVD 法の一つであり、直噴熱分解合成法とも呼ばれる。DIPS 法はスケールアップが容易であることと、連続的運転が可能であることが特徴である。AIST と日機装が新しく改良した DIPS 法では SWNT の直径を 0.1nm 単位で精密に制御でき、従来に比べ触媒利用率 3,900%、量産性 100 倍、紡糸や製膜化を可能とする。SWNT の純度は 97.5%程度である。

・ CoMoCAT 法

CVD 法の一つで流動床反応炉を用いた CO 不均化反応によって SWNT を作製する。1nm 以下の直径をメインとした、直径分布の非常に狭い単層カーボンナノチューブを得ることができる。触媒に Co と Mo を用いており、その比率によってカイラリティを制御して合成することが可能。スケールアップの可能な点も特徴のひとつ。

HiPCO 法と並んで、スタンダードな試料のひとつである。

・ HiPCO 法

High Pressure Carbon monoxide の略。CVD 法の一つで触媒にペンタカルボニル鉄 ($\text{Fe}(\text{CO})_5$) を使い、一酸化炭素を高圧で熱分解することにより高純度で比較的小さな直径 (1nm 前後) の SWNT を得る。

・ スーパーグロース CVD 法

産業技術総合研究所ナノカーボン研究センターにおいて、畠賢治、飯島澄男らによりスーパーグロース CVD 法が発表された。CVD 法の一つである本法は通常の気相合成雰囲気中に極微量の水分を添加する事により触媒の活性及び寿命が大幅に改善され、高効率、高純度な単層カーボンナノチューブを得ることができる。

その効率は、触媒効率ではレーザーアブレーション法に比べて 100 倍、時間効率では 2004 年の公開時の実験では厚さ 2.5mm の SWNT 薄膜を形成するのに要した時間はわずか 10 分であった。純度は 99.98% 以上、表面積は閉口状態 1,000 m^2/g 、開口状態 2,000 m^2/g 、重量密度は薄膜で 0.037 g/cm^3 、固体で 0.55 g/cm^3 と非常に高性能である。これまでは HiPco 法で 5~30%、通常の CVD 法で 3~15%の触媒金属やアモルファスカーボンなどの密度の高い不純物が含まれていた。そのため標準的な試料の SWNT の密度は 1.4 g/cm^3 程度であったが、この製造方法では高密度固体の形状でも非常に軽い。また触媒操作する事で SWNT 膜だけでなく DWNT 膜や MWNT 膜の形成も可能である。ナノチューブの直径によりその含有率は変わり、SWNT とほぼ同程度の純度の薄膜を形成できる。

純度等の問題も併せて量産が難しかったカーボンナノチューブの大量生産を実現する技術とされる。また、この技術を用いると、その配向性の高さから、花びらのような構造体を成長させることも可能である。この方法で合成されたカーボンナノチューブは、基板の上に貝割れ大根のように上向きに密集して成長する。この配向性を利用してカーボンナノチューブ黒体などが AIST により製作されている。

(遠藤ファイバー)

日本の遠藤守信 (当時信州大学工学部助教授。現同大教授、カーボン科学研究所所長、株式会社 MEFS CTO) により、化学気相成長法によるカーボンナノチューブの大量生産技術が開発された。(これは、ある種の MW-CNT であり、大量合成がなされている。)

(以上ウィキペディア抜粋)

5、PG/CNT 法

PG/CNT 法は、CVD 法の一つであり、新しい概念での CNT 合成法になる。この手法は、先行したモレキュラシーブ基板合成法が表面積を利用しようとしたのと異なり、細孔の効果を用いて、効果的に CNT を合成する手法になる。

具体的には、ポーラスガラス細孔中に設置した、金属触媒から SW-CNT を選択的に成長させる手法である。

この手法の最大の特徴は、その再現性にある。

安定に SW-CNT を合成できることにある。

メリット

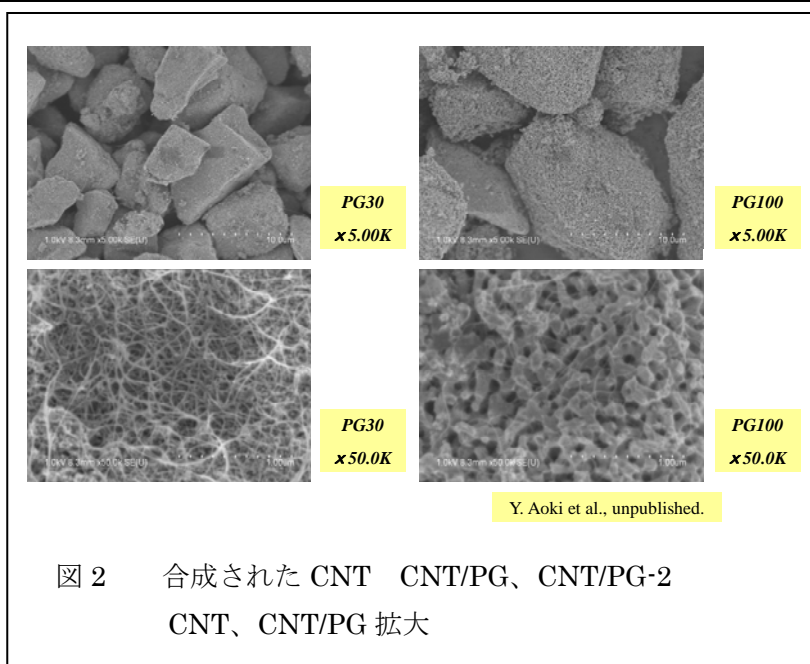
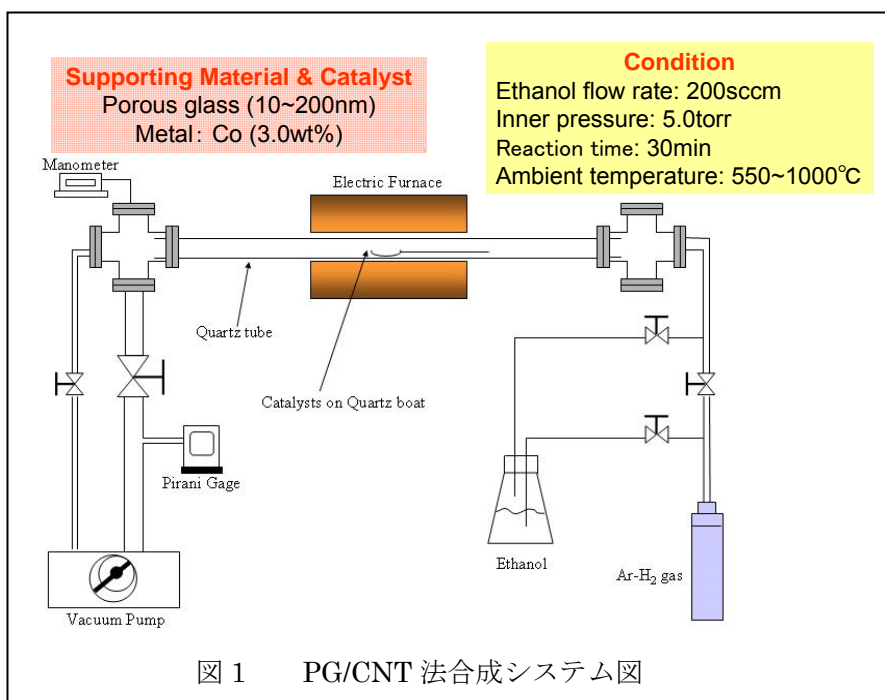
- ・ 合成担体の圧倒的な表面積 (10 m^2 ~300 m^2/g)

- ・ 再現性のよさ
- ・ 格子欠陥が少ない
- ・ CNT回収が容易 : (PGは除去しやすい)

この合成は、(図1)に示すCVD装置で合成される。

システム中の石英ボートの中にポーラスガラス担体が入れられ、ここに触媒である酢酸コバルトを担持し、水素気流で還元した後、エチルアルコール気流を用いてCNT合成を行う。

得られるCNT-PG複合体は、ポーラスガラスの上にぎっしり生えたようになっており(図2)、PGを除去するとCNTのバンドル構造(藁束構造)が見える。(図3)



TEM Image (PG30/850 °C)

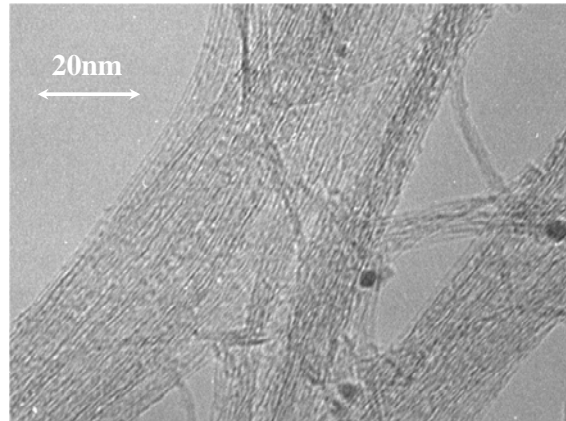


図 3 透過電子顕微鏡写真

この時の生成過程の想定図を示す (図 4)

細孔内に拡散で入った炭素源 (エチルアルコール) が、触媒である金属コバルト上で配列され CNT に変化している。この際、細孔径は拡散量を規定している。そのため細孔径と得られる CNT の直径には相関があり、CNT サイズコントロールの手法として有効である。

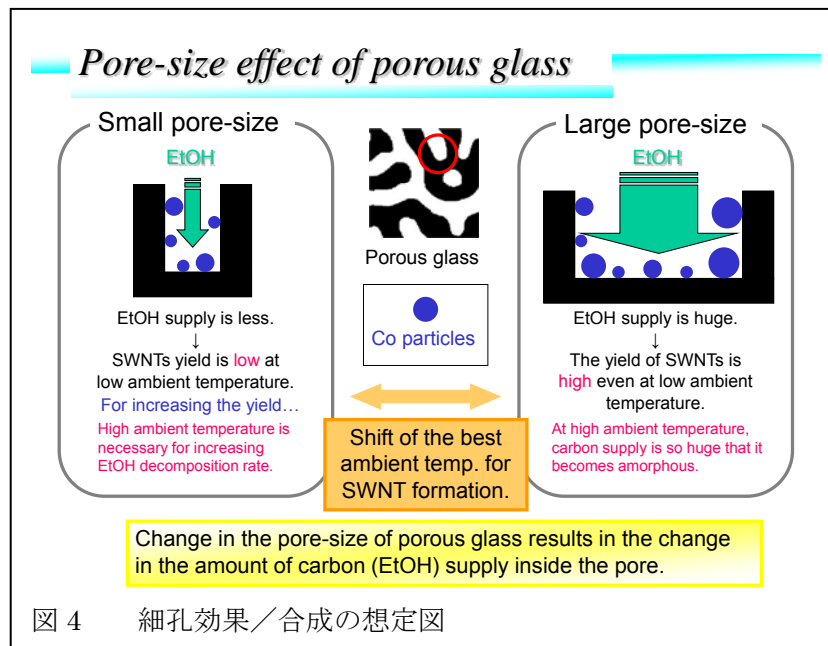


図 4 細孔効果/合成の想定図

また、他の手法と比べ有効であるかとの問題については以下のように考える。

- ・CNT合成は、「レゴブロック」を組み立てるようなものである。
- ・通常のCVD法は、気相中の場合、高速道路で走りながら周りから拾った材料で組み立てる。
- ・通常の担体の場合、高速道路の横で風に吹かれながら組み立てる。

・これに対し、PG/CNT法は、道路の脇に建てたマンションの一室の机の上で、戸口から静かに届けられる「レゴ」を静かな環境で組み立てるに相当する。

この結果、本法のCNTのデータは格子欠陥が少ないことを示唆している。
なお、この手法とポーラスガラス複合体は既に特許として登録されている。
この手法を使えば、高品位のSW-CNTが多量に低コストで合成できる可能性が高い。
かつ、PGと一体化した構造でも利用が考えられる。

6、CNTのマーケット

現在、提唱されているCNTマーケットは、主に以下の分野である。

(1) IT、電気電子関連

- ・蓄電基材
 - ・スーパーキャパシタ電極基材
 - ・リチウムイオン電池負極添加剤（現状で遠藤ファイバーが利用されている）
 - ・透明導電膜
 - ・単電子デバイス 等

(2) 強化材

- ・高強度フィラー

(3) センサー等

これ等の内、特に蓄電関連電極と透明電極はマーケットに近い感覚がある。

ガラスとカーボンはライバル関係が長かったが、新素材としてのSW-CNT実用化にはポーラスガラスが果たす役割は、大きなものがあると思われる。

今後、多方面のコラボは大きな技術発展を支援する可能性が有る。

(19) 日本国特許庁(JP)	(12) 特許公報(B2)	(11) 特許番号 特許第4899025号 (P4899025)
(45) 発行日 平成24年3月21日(2012.3.21)	(24) 登録日 平成24年1月13日(2012.1.13)	
(51) Int. Cl. F I		
CO1B 31/02 (2006.01)	CO1B 31/02 I O I F	
B82B 1/00 (2006.01)	B82B 1/00	
B82B 3/00 (2006.01)	B82B 3/00	
請求項の数 11 (全 9 頁)		
(21) 出願番号 特願2004-242658 (P2004-242658)	(73) 特許権者 504258697 鈴木 信三	
(22) 出願日 平成16年8月23日(2004.8.23)	京都府京都市左京区修学院農ノ下町1-1	
(65) 公開番号 特開2006-56758 (P2006-56758A)	ハイツエイビュー106	
(43) 公開日 平成18年3月2日(2006.3.2)	(74) 代理人 100091096	
審査請求日 平成19年7月23日(2007.7.23)	弁理士 平木 祐輔	
特許法第30条第1項適用 (1) 研究会名: 第27回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム 主催者名: フラーレン・ナノチューブ研究会 開催日: 平成16年7月29日 要旨集発行日: 平成16年7月28日 掲載頁: 126頁(講演番号: 2P-23) (2) 研究会名: ナノ学会第2回大会 主催者名: ナノ学会 開催日: 平成16年5月11日 要旨集発行日: 平成16年5月9日 掲載頁: 200頁(講演番号: 3PS-43)	(74) 代理人 100096183 弁理士 石井 貞次	
	(74) 代理人 100118773 弁理士 藤田 郎	
	(74) 代理人 100101904 弁理士 島村 直己	
	(73) 特許権者 599101243 兵澤 浩	
	神奈川県藤沢市誘沼橋2丁目14番8号	
	最終頁に続く	
(54) 【発明の名称】カーボンナノチューブの製造方法及びカーボンナノチューブ構成物		

[文献]

- 1) Y. Aoki, S. Suzuki, S. Okubo, H. Kataura, H. Nagasawa, Y. Achiba: Chemistry Letters, 34 (4), 562 (2005) .
- 2) 特許 4899025 : カーボンナノチューブの製造方法及びカーボンナノチューブ構成物