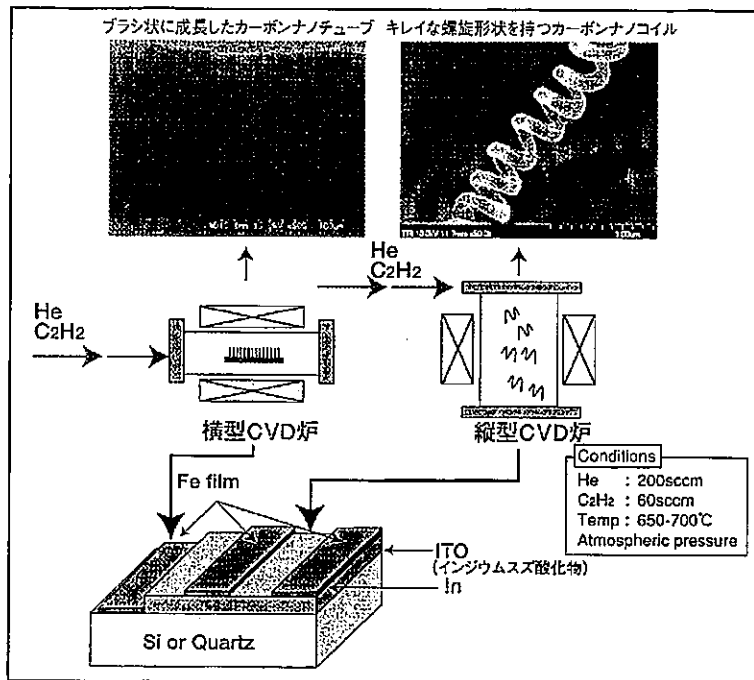


# カーボンナノチューブ合成にHC系ガス使用 アセチレンが主役となれるか

## 大阪府十大陽日酸―アセチレン、三菱重工―メタンで製造

カーボンナノチューブとガスの接点が更に深まりそうだ。わずかに直径1nm、数10nmという不可視世界で成長するカーボンナノチューブの合成要素として、アセチレン、エチレン、メタンといった炭化水素系のガスが欠かせない存在となっている。世界レベルでナノチューブの開発競争が続く中、国内では596号で既報の通り、NECが昨年末チューブの一種であるカーボンナノホーンを日産1kg生産



中山喜萬教授

する体制を整えた。また、三菱重工は07年を目標に年間数トンの生産技術確立を目指す。一方、05年からスタートした大阪府が中心となる産学官共同プロジェクトは、09年末を目標としてカーボンナノチューブ、そしてカーボンナノコイルの市場化を予定する。前述の三菱重工は、NECの金属触媒に窒素で不活性化させたメタンを反応させ、チューブを合成する。また、後者では科学技術振興機構の補助金を用いて、高純度アセチレンを中心に利用した大量製造を目指す。ナノチューブは、その強靱性、比重の軽さ、金属的・半導体的性質を有することで次世代素材として注目

されている。一方、チューブが螺旋状に成長したコイルは、合成研究が始まったばかりの物質とは言うものの、電気的性質が金属・半導体性に加え、超伝導性を有することから、応用分野がさらに拡大している。

アセチレン、特に高純度仕様の用途先は、過去太陽電池や半導体など幾度となく現れては消え、研究用途にとどまっているのが現状である。それではナノチューブは、アセチレンの新たなニーズとなり得るのか。

コイルの生みの親であり、大阪府主導の「ナノカーボン

活用技術の創成」プロジェクトの研究統括を務める中山喜萬大阪府立大学大学院工学研究科教授に可能性を訊くことにした。

### 日本発のナノチューブ研究

ナノチューブの歴史は、91年飯島澄男博士によって発見されたことで始まった。以来、数多くの研究者が合成方法の確立を目指し、その中の一人であった中山教授は、従来合成法で一般的であったアーク放電法が結晶性に優れたチューブの製造に長ける反面、サイズコントロールが出来ない

エタン、エチレン、アセチレンの炭素間結合力

分子	結合	結合力 (KJ/mol)	結合距離 (Å)
エタン H <sub>3</sub> C-CH <sub>3</sub>	C(sp <sup>3</sup> )-C(sp <sup>3</sup> ) ダイヤモンドと同じ 一重結合	376	1.54
エチレン H <sub>2</sub> C=CH <sub>2</sub>	C(sp <sup>2</sup> )=C(sp <sup>2</sup> ) 二重結合	611	1.33
アセチレン HC≡CH	C(sp)≡C(sp) 三重結合で最も強度に優れるが、一次元の鎖にしかならないデメリットもある	835	1.20

点に着目。新たに触媒熱CVD法による合成を試みる。その製造法とは――。

横型CVD炉内に、石英やシリコンといった高温に耐える基板の上に触媒となる鉄の薄膜を常着させたものを入れ、炉内を加熱する。この時の常着作業は真空中で行われるが、炉内への移動は大気中で行うため、薄膜へ水分が吸着してしまう。実はこの水分が反応のキーとなる。次にイナートガスとしてヘリウムで希釈したアセチレンを炉内に流しながら、およそ700℃まで昇熱するのだが、薄膜化させたことで約3000℃である鉄の融点が低下し、かつマグネタイトからヘマタイト

という性質に変るといふ。酸化しやすいためヘマタイト化した鉄は、温度の上昇につれて自身に吸着していた水分と反応し合い酸化鉄となる。約700℃の炉内環境下、微粒子化した酸化鉄がアセチレンと反応することで、アセチレン内の水素が還元作用を施し、なおかつ炭素分が鉄内に取り込まれることで、チューブが育成される。種から草木が芽を伸ばす様に、過飽和状態になった鉄は、六角形の結晶格子のチューブを押し出す。ポンプの役目を果たしているわけだ。この合成法であれば、写真の通り高配向ナノカーボン、均一な高さを保持したブラシ状を製造できるといふ。

一方、コイルの製造方法は縦型CVD炉を用い、インジウムスズ酸化物(ITO)を敷いたガラス基板上に鉄膜を常着させた他は、同じ様な工程である。やはり、ポンプとしての鉄は不可欠な存在なのだが、その鉄に不純物としてインジウムやスズが作用することで、成長速度が変化し、チューブが螺旋状に回転、コイルを形成することになる。

アセチレン消費量、60cc/分

では、問題のガス使用量と

言えば、表中の通りアセチレン毎分60cc、ヘリウム毎分200ccとなっている。サイコロ大の1cmのカーボンナノチューブ(60mg)を合成するのに毎分60ccのアセチレンを消費する。このカーボンナノチューブの合成時間はおおよそ10分だから、アセチレンは600cc使う。1ccが1000万分の1mであるため、この数字の小ささが解る。

ここで中山教授の研究に戻ると、世界に先駆けてコイルの製造に成功したことで、コイルを持つ電磁波吸着材といった特性に着目した米・仏空軍や航空自衛隊から、レーダー感知が出来ないステルス戦闘機への応用研究のため、数百グラムのサンプルオーダーが来たという。

「軍用展開への抵抗感があったが、ペースメーカーなどの医療機器への電磁波影響も、例えばコイルを混ぜた塗料を塗ることで電磁波遮蔽材として活用出来るのでは」(中山教授) といった観点から、大量合成を目指すことになった。なお当時大学内でのコイル合成量は、数グラムが限度であったという。

02年から04年までの3年間科学技術振興機構の支援のもと、ガス供給パートナーとし

て旧大陽東洋酸素や大塚化学、東洋ゴムなどの民間企業とともに、量産技術の開発を行った。同プロジェクトでは、大陽東洋酸素とともに触媒とアセチレンの反応性を高めたことで、従来10分必要だったナノチューブ50ミクロンの合成時間を、1秒に短縮させるなどの技術を確立している。

こうした技術開発の更なる進展を目指し、先述した大阪府主体の研究事業につながったわけだが、別掲の通り現在プラント建設に向けた動きや3月には高速合成装置を新設

#### 大阪府 産学官共同事業

#### カーボンナノチューブ大量合成プロジェクト本格化

#### 大陽日酸他8民間企業も参画

大阪府が中心となり、カーボンナノチューブの大量合成技術の開発などを目指し、05年1月から進める地域結集型共同研究事業「ナノカーボン活用技術の創成」プロジェクトが本格化している。06年度大阪府では300万円の子算を計上し、堺市などの臨海地域で大量合成プラントの建設に適した候補地を選定する計画である。

同プロジェクトは、マッチングファンド形式を採用して

するなど本格化している。ただ、00年以降既にグラム当たり70円でナノチューブが市販化されているにも関わらず、今だ実用化の声が上がっていない事実は、研究課題が数あるとも言える。中山教授にしても、「工業化に際しては、コストと品質を兼ね備えたモノをいかに量産出来るかが重要」とし、高価なヘリウムではなく、同じく不活性性質を持つ窒素などへの切り換えを行い、また基板についても、安価なシリコンを使用している。加えて、鉄との反応性に

おり、大阪府が科学技術振興機構より総額12億円の補助金を得たのに加え、府や参画企業も同額の資金を提供してスタートしたもの。参画機関も大阪府立大学、大阪大学、関西大学に加え、民間からは大陽日酸始め、大阪ガス、関西電力、サカイオーエックス、東洋ゴム工業、東洋紡績、日新電機、日立造船の8企業が参画している。

現在、05年から5年後の09年末を目前に、年間24億円の補助金を受け、3つの研究開発テーマの実現を目指している。その1つが独創的ナノカーボン材料の大量合成技術の開発である。高配向カーボン

最も適したアセチレンの純度に始まり、不活性ガスとの希釈比率、さらには他の炭化水素系ガスの利用といった多様な角度からの実証が残っている。アセチレン以外のガスに取って代わられる可能性も残るが、一説には市場化によって生まれる需要量は、溶解アセチレンではなく、オンサイトやナフサ製造によるアセチレンのバイピングなど大量供給が予想されている。チューブそしてコイルの実用化には、アセチレンメーカーの技術力も大きく問われている。

ナノチューブの制御された合成プロセス及びその合成装置の開発に加え、カーボンナノコイルの制御された合成プロセス及び合成装置の開発を目的に、大陽日酸、日新電機、日立造船などが参画している。この他、高配向カーボンナノチューブを用いた高機能材料の開発と題し、チューブによる紡糸・燃糸技術の開発及び、モバイル用スーパーキヤバシタの開発。最後にカーボンナノコイルを用いた高機能複合樹脂、繊維や電磁波吸収材の開発を、大阪府立産業技術総合研究所を中心に実施している。