

Synthesiology

ナノカーボン電極による人間親和型
高分子アクチュエータの開発

プラズマを用いたグラフェンの高品質高速大面積CVD合成

放射性セシウム汚染灰除染技術

高性能吸着剤ハスクレイ®の開発

スーパーグローブ法

特集：ナノ材料

シンセシオロジー編集委員会

本誌は、成果を社会に活かそうとする研究活動の目標と社会的価値、具体的なシナリオや研究手順、また要素技術の構成・統合のプロセスを記述した論文誌です。本号論文の価値が一目で判るように、編集委員会が作成したシンセシオロジー論文としてのポイントを示します。

シンセシオロジー編集委員会

ナノカーボン電極による人間親和型高分子アクチュエータの開発

－人工筋肉の実現を目指して－ 安積 欣志

安積（産総研）はカーボンナノチューブを電極材料に用いてイオン導電性高分子を基盤材料とするソフトアクチュエータを実現した。加工性に優れ、薄膜状で低電圧駆動により大変形する特徴を生かせる用途に着目し設定した要素技術と研究シナリオが興味深く紹介されている。企業等との共同研究により推進された薄くて軽いフィルム状点字ディスプレイのデモ機試作や評価実験は成果の社会的価値を高めた好例である。

プラズマを用いたグラフェンの高品質高速大面積CVD合成

－高スループットプロセスを目指して－ 長谷川 雅考ほか

長谷川（産総研）らは、透明導電フィルム利用を目指して、大面積で高品質かつ高スループットのグラフェン製造技術としてプラズマを援用する化学気相蒸着法（CVD）合成技術の優位性を実証した。熱CVD法との相違点や競合技術との対比を含めた議論により、著者らが目指した大面積グラフェン透明導電フィルム開発の成功に至った研究開発シナリオが理解できる。特に、各要素技術の解決の根拠となった詳細なデータ解析には圧倒される。

放射性セシウム汚染灰除染技術

－ナノ粒子の吸着材としての活用と実用化アプローチ－ 川本 徹ほか

東京電力福島第一原子力発電所から漏えいした放射性物質の除染という喫緊の行政ニーズに対して、川本（産総研）らは、ブルシアンブルーナノ粒子材料を利用して極めて短期間に放射性セシウム汚染灰の除染技術を開発した。全体課題の俯瞰から独自の研究戦略、異分野研究者との交流、さらに企業、政府、自治体、地元住民等のステークホルダーとの連携など、非常に特異的な環境と条件で達成した関連技術と全体シナリオが整理され、構成学論文として注目に値する。

高性能吸着剤ハスクレイ®の開発

－粘土系ナノ粒子による省エネシステム用吸着剤の開発展開－ 鈴木 正哉ほか

鈴木（産総研）らは天然の粘土鉱物であるアロフェンやイモゴライトの構造や機能に関する基礎研究に端を発し、デシカント空調用吸着材等への応用を目指して設定した明確なシナリオにより合成粘土鉱物ハスクレイ®を開発した。安価な原料、合成コスト、大量生産、吸着性能の観点から天然物には限界を感じ、全てを満足できる合成物を、企業との共同研究を通じて基礎と応用を行き来しながら推進した経緯は興味深い。

スーパーグロース法

－単層カーボンナノチューブの工業的量产技術開発－ 畠 賢治

畠（産総研）は著者自らが開発した単層カーボンナノチューブのラボスケール革新的合成法を全く異なる要素技術から構成される工業的量产化技術にまで展開、実現した。著者や企業の情熱がその実現に大きく寄与した世界有数のナノテクノロジーと言える。本論文は著者が考える研究指針の下、必要不可欠と判断した多種多様な要素技術とその高度化、さらには企業連携による統合化のシナリオが簡潔に整理されており一読の価値がある。

Synthesiology 第9巻第3号 特集：ナノ材料(2016.10) 目次

論文のポイント		i
研究論文		
ナノカーボン電極による人間親和型高分子アクチュエータの開発 —人工筋肉の実現を目指して— ・・・安積 欣志		117-123
プラズマを用いたグラフェンの高品質高速大面積 CVD 合成 —高スループットプロセスを目指して— ・・・長谷川 雅考、津川 和夫、加藤 隆一、古賀 義紀、 石原 正統、山田 貴壽、沖川 侑揮		124-138
放射性セシウム汚染灰除染技術 —ナノ粒子の吸着材としての活用と実用化アプローチ— ・・・川本 徹、田中 寿、伯田 幸也、高橋 顕、Durga PARAJULI、 南 公隆、保高 徹生、内田 達也		139-153
高性能吸着剤ハスクレイ [®] の開発 —粘土系ナノ粒子による省エネシステム用吸着剤の開発展開— ・・・鈴木 正哉、前田 雅喜、犬飼 恵一		154-164
スーパージグロース法 —単層カーボンナノチューブの工業的量产技術開発— ・・・畠 賢治		165-177
編集委員会より		
編集方針		178-179
投稿規定		180-181
編集後記		186
Special Issue of Nanomaterials		
Contents in English		
Research papers (Abstracts)		
Development of human-friendly polymeric actuators based on nano-carbon electrodes — Toward the practical realization of artificial muscles — --- K. ASAKA		117
High quality large-area graphene synthesis with high growth rate using plasma-enhanced CVD — Toward a high throughput process — --- M. HASEGAWA, K. TSUGAWA, R. KATO, Y. KOGA, M. ISHIHARA, T. YAMADA and Y. OKIGAWA		124
Technology for radioactive cesium decontamination from ash — Utilization of nanoparticles as adsorbent and approach to application — --- T. KAWAMOTO, H. TANAKA, Y. HAKUTA, A. TAKAHASHI, D. PARAJULI, K. MINAMI, T. YASUTAKA and T. UCHIDA		139
Development of HASClay[®] as a high-performance adsorption material — Developing adsorbents for energy conservation systems from a kind of clay nanoparticle — --- M. SUZUKI, M. MAEDA and K. INUKAI		154
A super-growth method for single-walled carbon nanotube synthesis — Development of a mass production technique for industrial application — --- K. HATA		165
Editorial policy		182-183
Instructions for authors		184-185

ナノカーボン電極による 人間親和型高分子アクチュエータの開発

— 人工筋肉の実現を目指して —

安積 欣志

人体に装着して用いる機器である人間親和型機器は、今後、ますます必要とされると予測されており、それに必要なソフトアクチュエータとして、我々は、イオン導電性高分子をベースとした電気駆動ソフトアクチュエータの開発を進めてきた。この論文では、その中で特にナノカーボンを電極とした、低電圧駆動高分子アクチュエータの開発の経緯、設計指針と現状の技術、および今後の展開について詳細に述べる。

キーワード: 高分子アクチュエータ、ソフトアクチュエータ、ナノカーボン、イオン液体、ゲル

Development of human-friendly polymeric actuators based on nano-carbon electrodes

– Toward the practical realization of artificial muscles –

Kinji ASAKA

Human-friendly machines are expected to increase in demand. To meet this demand, we have developed electrically driven soft actuators based on ionic polymers. This paper describes the development process, design guidelines, current state of R&D, and future prospects for low-voltage, polymeric actuators based on nano-carbon electrodes.

Keywords: Polymeric actuator, soft actuator, nano-carbon, ionic liquid, gel

1 背景—筋肉とソフトアクチュエータ研究

日本は人口の22.5%が65歳以上という、かつて経験したことのない高齢者社会になっており、高齢者、身障者のQOL(生活の質)を高め、社会参画を支える、医療福祉機器およびそのサービスの利用増加が予測される。それらの機器には、これまでにない使用環境に適応した安全確保、操作性の向上、小型化、軽量化、低コスト化等が求められる。そのような機器開発におけるキーテクノロジーとして世界的にソフトアクチュエータの開発が進められ、在宅でのリハビリ、介護予防を目的とした、人間に直接装着可能なリハビリ装置等の医療用デバイス、また、体に装着して触覚や音声で情報を伝えるような障害者用の情報伝達装置等、さまざまな人間親和型デバイスの開発が進められている。

これらのソフトアクチュエータの開発の目標として、世界の研究者が指針としているものが生体の筋肉である。生体

の動きの原動力は筋肉であり、よく知られているように筋肉はアクチュエータとして、極めて優れた特徴を持っている。個々のスペックで優れたアクチュエータは開発されているが、筋肉のように総合的に軽量・ソフトでパワーのあるアクチュエータは開発されていない。

このような筋肉の模倣を一つの指針として、最近、高分子を基盤材料とするソフトアクチュエータの研究が世界的に進められている^[1]。特に、さまざまな電気活性のある高分子を用い、電気駆動の伸縮型のアクチュエータを開発する研究が実用化に近く、期待されている。我々、産総研では工業技術院大阪工業技術研究所の時代より、イオン導電性高分子ベースの低電圧駆動ソフトアクチュエータの研究を進めてきた。このような高分子アクチュエータは、軽量で柔軟性、成形性に優れ、しかも1Vオーダーの低電圧で大変形が得られる。したがって、前述の人間親和型機器の技術開発を推進する上で欠かせないデバイスとなる。

産業技術総合研究所 無機機能材料研究部門 〒563-8577 池田市緑丘1-8-31
Inorganic Functional Material Research Institute, AIST 1-8-31 Midorigaoka, Ikeda 563-8577, Japan E-mail: asaka-kinji@aist.go.jp

Original manuscript received June 6, 2015, Revisions received July 19, 2015, Accepted July 21, 2015

この論文では、以上のような人間親和型機器の開発に不可欠なソフトアクチュエータ技術として、我々が進めてきたナノカーボン電極を用いた電圧駆動高分子アクチュエータの開発について、どのようなシナリオで開発を進めたかを述べ、技術の現状と将来への展望について述べる。

2 基本となるソフトアクチュエータ技術と新しいソフトアクチュエータ開発の材料指針

産総研関西センターでは、工業技術院大阪工業技術研究所時代よりイオン導電性高分子アクチュエータの開発を進めてきた。それは、固体高分子型燃料電池等に用いられるフッ素系イオン交換樹脂に白金や金等の貴金属を無電解メッキした接合体であり、電極間に1 V程度の低電圧を加えると、カウンターイオンのプラスイオンがマイナス極側に移動することで変形するものである(図1)^[2]。この技術は、1991年に高分子アクチュエータとしては、世界に先駆けて開発されたもので、この技術をもとに能動カテーテル、触覚ディスプレイ、水中マイクロロボット等、さまざまな応用研究を進めた^[3]。このアクチュエータは、優れたデバイスではあったが、ソフトアクチュエータとしてさまざまなデバイスに実用化するには問題があった。主な問題は、1. 電極に金、白金等の貴金属を用いる必要があるという材料コストの問題、2. 作製法が無電解メッキであり時間がかかるという製造コストの問題、3. 電極性能の面で高性能化するには表面積が小さい(キャパシタンス(イオンを貯める能力)が小さい)こと、4. フッ素系イオン交換樹脂がイオン伝導のためには水を含んでいる必要があり、空中駆動が難しく、実用における用途が限られることであった。これらを解決するために、a) 安価な材料で、b) 簡単なプロセスで作製

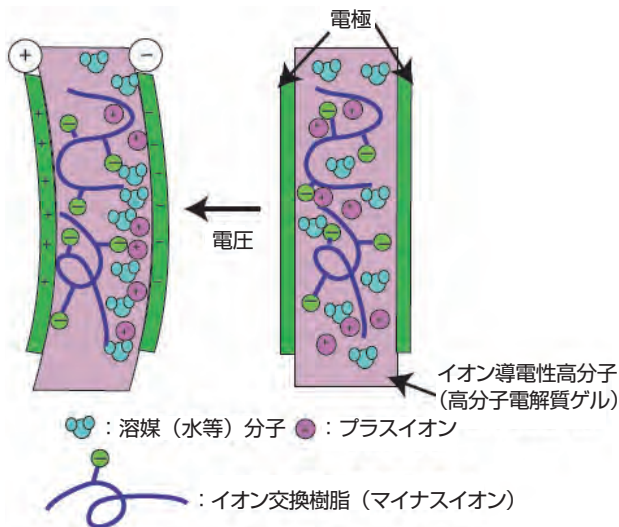


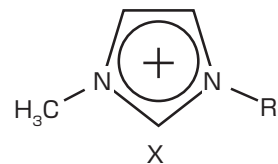
図1 イオン導電性高分子アクチュエータの構造、及び屈曲応答原理の模式図

可能であり、c) キャパシタンスの大きな電極材料を用い、d) 空中駆動可能なイオン導電性高分子を用いた、低電圧駆動ソフトアクチュエータの開発の検討を2000年頃に開始した。

3 ナノカーボンとイオン液体を用いた高分子アクチュエータの研究シナリオ

1999年にカーボンナノチューブ(CNT)アクチュエータに関する有名な論文がScienceに掲載されている^[4]。その論文は、単層カーボンナノチューブで紙状の電極を作り、食塩水等の電解質水溶液中で対極に対して電圧を加えると、CNT電極が伸縮するというものである。これは、電圧を加えると電極を構成するCNTの表面に極性の異なるイオンが吸着し、電気二重層を構成してCNTに電荷が注入され、量子効果によりCNTを構成するグラフェンの結合状態が変化してCNTが伸縮するものと論文では説明されている。CNTの大きなヤング率と電気伝導性から、非常に優れたエネルギー密度とパワー密度のアクチュエータができることが、その論文で計算上予測された。さらに、他の論文からCNTは電気伝導性が高く^[5]、機械的強度も強く^[6]、また、比表面積も大きい、すなわち、キャパシタンスの大きい^[7]、アクチュエータ電極として理想的なものであることが分かった。そこで、電極材料としてCNT等のナノカーボンをもとにした電極を用いることとした。

もう一つの課題である空中駆動について、含水素子表面のコーティング、あるいは、イオン交換樹脂に水の代わりに高沸点溶媒を含浸することを試みたが、種々の問題があり、実用的な素子を得ることはできなかった。一方、イオン液体と呼ばれる常温で液体状態を呈する塩(図2)の研究が、2000年頃より非常に盛んになり、デバイス研究にも用いることが可能となった。これは図2に示す有機物であ



- EMIBF₄: R=C₂H₅, X=BF₄
- EMITFSI: R=C₂H₅, X=(CF₃SO₂)₂N
- EMITFS: R=C₂H₅, X=CF₃SO₃
- BMIBF₄: R=C₄H₉, X=BF₄
- BMIPF₆: R=C₄H₉, X=PF₆
- BMITFSI: R=C₄H₉, X=(CF₃SO₂)₂N

図2 高分子ゲルアクチュエータに用いられるイオン液体の構造式

り、室温において液体で、難揮発性、高導電性、安定性という特徴がある。すなわち、室温で水溶液のように揮発を気にすることなく用いることが可能となる。

上記の知見をもとに、イオン導電性高分子アクチュエータの電極にCNTを用い、電解質にイオン液体の系を用いることの検討を開始した。単層CNTは当時、入手できるものは極めて高価であったが、将来、量産化されれば、安価になることが期待された。そこで、上記の1と3の問題に対してはCNT等のナノカーボン電極を用い、2の問題に対してはCNTの分散電極の印刷につながるプロセスで成形し、4の問題に対してはイオン液体ゲルを用いることを検討した。

4 バッキーゲルを用いた高分子アクチュエータ研究

当初は、それまでのイオン導電性高分子アクチュエータの改良から始め、前述のCNTの紙状の電極をフッ素系イオン交換樹脂膜に貼り付け、イオン液体を染み込ませて、アクチュエータ素子を作製する方法で研究を進めたが、あまりよい成果は得られなかった。その中で、JST ERATO 相田プロジェクト、福島孝典研究員（現、東京工業大学教授）から、2003年にバッキーゲル研究の紹介をいただき、アクチュエータへの応用の共同研究を開始した。バッキーゲルとは、福島らがCNTとイオン液体を乳鉢でねるとゲル化する現象を発見し、そのゲルをバッキーゲルと名付けたものである^[8]。この現象はイオン液体のイミダゾリウムカチオンがCNTの π 電子と結合して、CNTを架橋してゲル化する現象であることが、福島らによって見出されている^[8]。我々はそのゲルをアクチュエータの電極として用いる共同研究を開始した。

CNTはすでに述べたようにアクチュエータ電極として種々の優れた性質を持っているが、問題はそれをいかにして電極として成形するかにある。CNTの材料から電極として成形する際に、CNTの個々の分子をいったん分散し、電解質と接することができる状態にした電極を作製しないと、せっかくの大きな比表面積が生かせず、イオンを貯める電極とならない。前述の紙状の電極でうまくいかなかったのも、そこに一因があると考えられた。

イオン液体を用いたCNTのバッキーゲルの技術は、このCNTの分散を解決し、しかもイオン液体自体が電解質となり、さらに電極の成形法として、印刷やキャスト等の安価で量産化につながる手法を適用することが可能であり、アクチュエータ電極の作製法として理想的と考えられた。ただしCNTとイオン液体のみのバッキーゲルでは、アクチュエータ電極としては柔らかすぎたので、これに機械的なサポートポリマーとして、イオン液体と相溶性のよいポ

リフ化ビニリデンヘキサフルオロプロピレン共重合体 (PVdF (HFP)) を加え電極とした。また、イオン導電性高分子として同様のPVdF (HFP) とイオン液体のイオンゲルを用い、図3に示すような3層構造を持つアクチュエータ素子の開発に成功した^{[9][10]}。この素子は、当初のシナリオ通り、1. 安価になりうる材料で、2. 簡単なプロセスで作製でき、3. キャパシタンスの大きな電極材料を用い、4. 空中駆動可能なイオン導電性高分子を用いた、低電圧駆動ソフトアクチュエータとなっている。

5 バッキーゲルアクチュエータの特徴と応用のシナリオ

開発したバッキーゲルアクチュエータの特徴をまとめる。作製法は極めて簡単である。CNT電極層とイオンゲル層の組成の各々を溶媒によく分散させた液を用意し、キャストして溶媒を蒸発させ、電極フィルムとイオンゲルフィルムを各々作製し、イオンゲルフィルムを電極フィルムでサンドイッチしてホットプレスすることで作製する。この手法を印刷法等の量産化手法へ応用することも可能である。

変形応答の原理は図4に示したように、電圧を加えることでイオンがそれぞれの電極に移動して、電極層が伸縮することで変形が生じる。3V以下の電圧で、図5に示すように大きな変形を示す薄膜のアクチュエータフィルムを得ることができる。すなわち、バッキーゲルアクチュエータの特徴として、1. 薄膜、2. 大変形、3. 低電圧駆動、4. 加工性がある。これらの特徴を生かし、JST相田プロとの共同研究、産総研での単独の研究で、基礎的な材料開発を進めた後、2006年～2007年より、企業との共同開発を通じて、人間親和型機器応用へ向けたアクチュエータ高性能化開発を進めることとなった。

高分子アクチュエータが必要とされる人間親和型機器

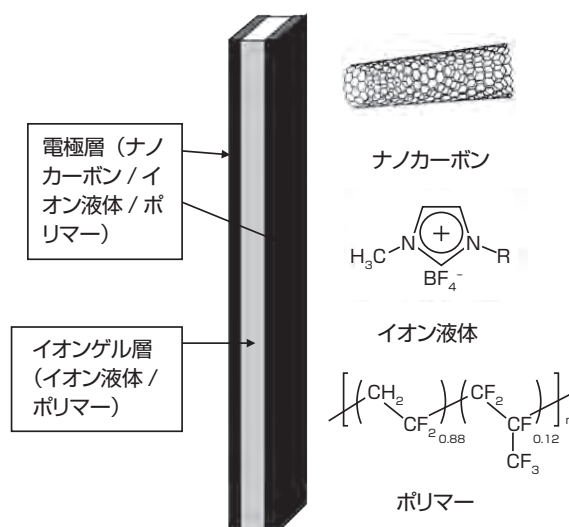


図3 バッキーゲルアクチュエータ構造模式図

は、体に装着する機械として、ソフト、軽量で低電圧駆動の高分子アクチュエータが必要とされるが、機器の大きさとして、パワーアシスト等の人並の大型機器と装着型マイクロポンプや携帯用情報提示装置等の薄型軽量機器に分けることができる。前者については、高分子アクチュエータの積層等による大型化技術が必要となるため将来の課題として位置づけ、まず、後者の高分子アクチュエータの薄型軽量機器デバイスへの応用を実現するために、アクチュエータの曲げ力、曲げ応答性を曲げ変位量とともに向上させるべく、材料開発を進めた。

6 バッキーゲルアクチュエータの性能向上

ここでバッキーゲルアクチュエータの性能向上のポイントについて、材料開発の視点からまとめる。すなわち、本アクチュエータの駆動原理が電極へのイオンの分極によることから、発生力と変位量の向上のためには分極を大きくする材料の開発が、また、応答速度の向上のためには分極速度を大きくする材料の開発が鍵となるためである。この基本的な考え方を踏まえて、下記の材料開発を2007年以降、企業と共同で、薄型軽量人間親和型デバイスへの応用を目指して進めた。材料開発についての詳細は文献 [11] を参照されたい。

6.1 ナノカーボンの分散性の改良

すでに述べたように、電極層におけるナノカーボンの分散性は、電極層の導電性、キャパシタンス、およびヤング率等の機械的特性に密接に関係し、分散性よくナノカーボ

ン量を多く含ませることにより、導電性、キャパシタンスの大きな電極が作製でき、アクチュエータ性能も優れたものができると考えられる。

単層カーボンナノチューブは優れた性能を持つが、分散性が悪く、電極等への成形加工をする際、単体の性能を引き出すのが難しいものと従来は考えられてきた。我々はイオン液体を分散剤として用い、各種超音波、ボールミル、ジェットミル等のさまざまな分散法を適用して、単層カーボンナノチューブを溶媒へ分散するプロセスを開発し、CNTが高濃度で分散した電極を作製することに成功した。さらに、CNTからなる電極層にカーボンブラック (CB) やカーボンナノホーン (CNH) を添加すると、アクチュエータ性能は飛躍的に向上することが分かり、これらの混合電極の最適分散条件を見出すことで優れたアクチュエータ電極を作製することに成功した。

以上のことから、電極のナノカーボンに求められる性質は、単体としての導電性、発生応力、伸縮率、比表面積、さらにヤング率等の機械的な特性だけでなく、前述した分散性、アスペクト比等の幾何学的因子も、集合体としての性質として現れる場合に重要となることが推察される。前述のCBやCNHの添加によるアクチュエータ性能の向上も、CB、CNH自身の導電性やキャパシタンスの寄与だけでなく、それらによるCNTの分散性向上や電極構造の密度増加等の幾何学因子の要因が大きく寄与しているものと推察される。

我々はこれまであくまで経験的に最適な電極組成とその分散条件を見出してきたが、今後は分散性の定量的な評価とアクチュエータ性能を関連づける研究を進め、より高性能なナノカーボン高分子アクチュエータの開発を進めたい。

6.2 イオン液体

ナノカーボン電極とともに本アクチュエータの性能を決定するのは、用いるイオン液体である。図4の変形モデルに

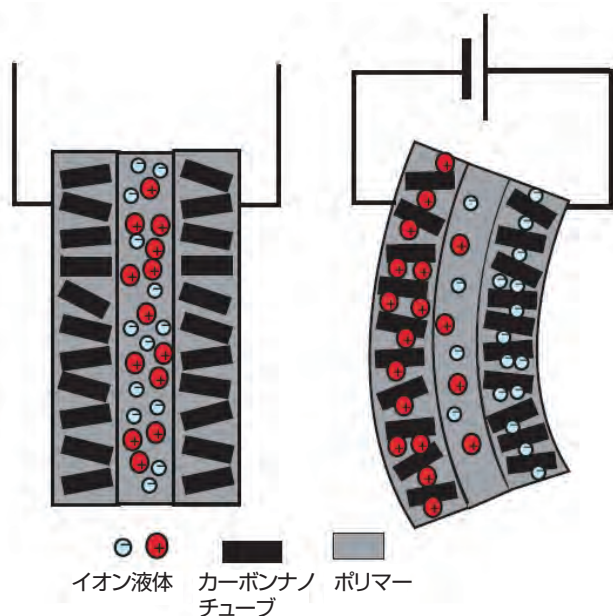


図4 バッキーゲルアクチュエータの変形応答原理

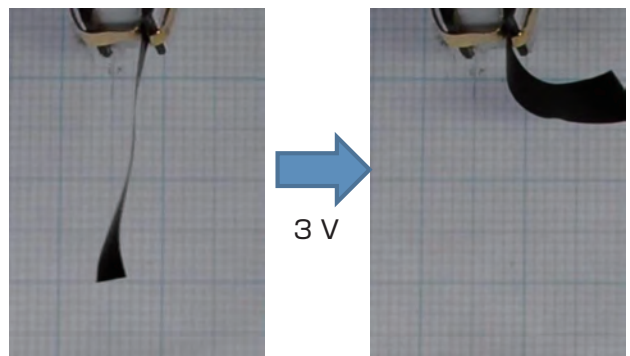


図5 バッキーゲルアクチュエータの3V印加時における変形の様子

表1 バッキーゲルおよび圧電セラミックスアクチュエータ性能比較表

アクチュエータ	加工性	駆動電圧	伸縮量	応答性	発生力
圧電セラミックス	×	100 V以上	2 μm	1 m秒	100 gf
バッキーゲル	○	3 V以下	1 mm	1 秒	3 gf

注：性能比較サイズが6 mm×6 mmのアクチュエータのデータが中心。圧電セラミックアクチュエータはバイモルフ型の文献値

に基づき、変位量についてカチオンとアニオンの大きさの差に着目、また変位速度についてはイオン導電率について着目し、電気化学デバイスによく用いられる、イミダゾリウム系のイオン液体5種類、4級アンモニウム系のイオン液体2種類を用いてアクチュエータフィルムを作製し、性能を比較することにより、最適なイオン液体について探索した。その結果、①アクチュエータの応答の速さは、イオン導電性、および電極の導電性で決まる。②変位応答の大きさが、カチオン、アニオンの大きさの差に依存する、という図4の変形モデルに基づくイオン液体選択の指針が得られた。

6.3 バッキーゲルアクチュエータの圧電セラミックスアクチュエータとの性能比較

市販されている電圧駆動で屈曲変形するアクチュエータとしては、圧電セラミックスのバイモルフタイプアクチュエータがよく知られている。ここでは、その圧電セラミックスアクチュエータとバッキーゲルアクチュエータの現状値を比較してみる(表1)。

加工性は、焼結・ポーリング等、複雑な工程が必要な圧電セラミックスに対して、バッキーゲルは印刷等で量産可能であり、加工性が優れていることは明らかである。アクチュエータ特性を見ると、バッキーゲルは低電圧駆動、大変形である点が、圧電セラミックスは高応答速度、大発生力の点が優れている。バッキーゲルアクチュエータは、これまで圧電セラミックスアクチュエータが対応できなかった、低電圧駆動で大変形を必要とする用途に用いることができる。また、その加工性を生かし、積層技術等を開発することで、小さな発生力をカバーすることも将来可能となると考えている。

7 バッキーゲルアクチュエータの軽量・薄型点字ディスプレイへの応用

薄型軽量デバイスとしていくつかの応用の検討を進めた。その中でプロトタイプを開発し、ユーザー評価までいった点字ディスプレイ開発について紹介する。

6個の点で文字を表す点字は、視覚障害者にとって利用できる唯一の文字である。現在、日本には視覚障害者が約30万人おり、その中で点字利用者は3万人といわれている。近年のデジタル情報技術の発達で、視覚障害者用

の情報伝達端末である点字ディスプレイが商品化されているが、それらはピエゾ式、あるいはソレノイド式アクチュエータが用いられており、原理的に素子サイズが大きくなってしまふ。したがって、情報端末として携帯することは難しく、また、1行表示しかできず、携帯できて、より読みやすい多行表示のデバイスの必要性を、利用者から指摘されている。

我々は、以上の背景に立ち、2009年度厚生労働省障害者保健福祉推進事業(障害者自立支援機器等研究開発プロジェクト)^[12]、および2010年度同障害者自立支援機器等研究開発促進事業^[13]において、アルプス電気株式会社(仙台開発センター)、慶應義塾大学自然科学研究教育センター、東京大学工学系研究科と共同で、バッキーゲル高分子アクチュエータの軽量・薄型点字ディスプレイへの応用開発を進めた。すなわち、短冊状のアクチュエータフィルムを平面状に多数構成し、各々の素子を独立に電気信号でコントロールすることにより点字を表現すれば、軽量・薄型の多行点字ディスプレイを作製することが可能となると考え、点字ディスプレイのプロトタイプ開発を進め、6文字を提示できる超薄型軽量点字ディスプレイ(図6)デモ評価機を作製した。

このデモ評価機のユーザーによる評価実験を通じて、このような薄型、軽量で多行表示可能な点字ディスプレイに対するさまざまな用途への期待が寄せられた。例えば、さまざまな家電製品や銀行等のATMでの液晶表示操作の代替、あるいは、複数行表示によるページディスプレイ、さらに点字のみならず、図や表等の表示への期待も寄せられた。また、日本国内のみならず、ヨーロッパやカナダ等海外からも問い合わせがあった。



図6 バッキーゲルアクチュエータを用いた点字ディスプレイ

評価実験では、デバイスの耐久性や信頼性、また特性のばらつき等、いくつかの問題が明らかになり、その後アクチュエータの改良と点字表現のメカニカル機構の改良を進め、薄型・軽量点字ディスプレイの実用化への目処を付けた。

8 ナノカーボンを用いた高分子アクチュエータ技術の現状と今後の展開

その後、点字ディスプレイのプロジェクトを通じて明らかとなったアクチュエータの耐久性、信頼性等の実用的課題は、厚労省プロジェクト終了後のNEDO助成事業による企業との共同研究により、多くの問題を解決した。その結果、さまざまな応用に対応できるスペックのナノカーボンを用いた高分子アクチュエータを開発することに成功した^[4]。

今後、このアクチュエータ素子を用いた薄型軽量デバイスへの応用による実用化開発と、さらに積層技術等の大型化開発によるパワーアシスト等のロボットアクチュエータ開発を進めていきたいと考えている。

謝辞

この論文で紹介した内容は、以下の方々との共同研究の成果です。ここに感謝の意を表します。

福島孝典教授(東京工業大学)、相田卓三教授(東京大学)、小阪敦子氏(東京工業大学)、清原健司博士、杉野卓司博士、寺澤直弘博士、向健博士、竹内一郎氏、畠賢治博士、Don Futaba博士(以上産総研)、アルプス電気株式会社仙台研究センター、染谷隆夫教授(東京大学)、関谷毅教授(大阪大学)、中野泰志教授(慶應義塾大学)、新井哲也氏(慶應義塾大学)

また、この論文の内容は、NEDO ナノテク・先端部材実用化研究開発(2006～2008)、2009年度厚労省障害者自立支援機器等研究開発プロジェクト、2010年度厚労省障害者自立支援機器等研究開発促進事業、NEDO「低炭素社会を実現する革新的カーボンナノチューブ複合材料開発プロジェクト」(2012～2014)で支援を受けた成果の一部を含んでいます。

参考文献

- [1] K. Asaka and H. Okuzaki (eds.): *Soft Actuators: Materials, Modeling, Applications and Future Perspectives*, Springer, Tokyo (2014).
- [2] K. Asaka and K. Oguro: Chap.5 IPMC actuator: fundamentals, *Biomedical Applications of Electroactive Polymer Actuators* (F. Carpi and E. Smela (eds.)), Wiley, (2009).
- [3] K. Asaka and K. Oguro: Chap.6 Active microcatheter and biomedical soft devices based on IPMC actuators, *Biomedical Applications of Electroactive Polymer Actuators*

- (F. Carpi and E. Smela (eds.)), Wiley, (2009).
- [4] R. H. Baughman, C. Cui, A. A. Zakhidov, Z. Iqbal, J. N. Barisci, G. M. Spinks, G. G. Wallace, A. Mazzoldi, D. De Rossi, A. G. Rinzler, O. Jaschinski, S. Roth and M. Kertesz: Carbon nanotube actuators, *Science*, 284 (5418), 1340–1344 (1999).
- [5] T.W. Ebbesen, H. J. Lezec, H. Hiura, J. W. Bennett, H. F. Ghaemi and T. Thio: Electrical conductivity of individual carbon nanotubes, *Nature*, 382, 54–56 (1996).
- [6] M. R. Falvo, G. J. Clary, R. M. Taylor II, V. Chi, F. P. Brooks Jr, S. Washburn and R. Superfine: Bending and buckling of carbon nanotubes under large strain, *Nature*, 389, 582–584 (1997).
- [7] S. Shiraishi, H. Kurihara, K. Okabe, D. Hulicova and A. Oya: Electric double layer capacitance of highly pure single-walled carbon nanotubes (HiPco™ Buckytubes™) in propylene carbonate electrolytes, *Electrochem. Commun.*, 4 (7), 593–598 (2002).
- [8] T. Fukushima, A. Kosaka, Y. Ishimura, T. Yamamoto, T. Takigawa, N. Ishii and T. Aida: Molecular ordering of organic molten salts triggered by single-walled carbon nanotubes, *Science*, 300 (5628), 2072–2074 (2003).
- [9] 安積欣志, 福島孝典, 相田卓三, 小川敦子: 特許4038685号, 「アクチュエータ素子」(2003年12月8日出願, 2007年11月16日登録).
- [10] T. Fukushima, K. Asaka, A. Kosaka and T. Aida: Fully plastic actuator through layer-by-layer casting with ionic-liquid-based bucky gel, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44 (16), 2410–2413 (2005).
- [11] K. Asaka, K. Mukai, T. Sugino and K. Kiyohara: Ionic electroactive polymer actuators based on nano-carbon electrodes, *Polym. Int.*, 62 (9), 1263–1270 (2013).
- [12] 厚生労働省: 平成21年度障害者自立支援機器等研究開発プロジェクト 携帯電話の両面にも装着可能な軽量で薄い(薄さ1 mm)点字デバイスの開発報告書(2010), http://www.mhlw.go.jp/bunya/shougaihoken/cyousajigyou/jiritsushien_project/seika/S04Report/Report_Mokuji04.htm, 閲覧日 2010-04-01.
- [13] 厚生労働省: 平成22年度障害者自立支援機器等開発促進事業“電子点字図書薄状(B5程度)の点字ディスプレイ”に関する開発(2011), http://www.mhlw.go.jp/bunya/shougaihoken/cyousajigyou/jiritsushienkiki/H22/S03/H22_seika-03.htm, 閲覧日 2011-06-01.
- [14] 産総研(2013-08-23): 軽量で消費電力の少ないナノカーボン高分子アクチュエータを開発—カーボンナノチューブを用いて高耐久性・高保持性を実現—, https://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2013/pr20130823/pr20130823.html, 閲覧日 2013-08-23.

執筆者略歴

安積 欣志 (あさか きんじ)

1986年3月京都大学大学院理学研究科修士課程修了(化学専攻)。1990年京都大学より理学博士取得。1986年より1993年まで京都大学化学研究所教務職員。1993年に工業技術院大阪工業技術試験所(現産業技術総合研究所)入所。現在、産業技術総合研究所無機機能材料研究部門ハイブリッドアクチュエータグループ研究グループ長。信州大学、和歌山大学客員教授。専門は界面電気化学、高分子アクチュエータの開発。



査読者との議論

議論1 全体評価

コメント (田尾 博明:産業技術総合研究所)

この論文は、人工筋肉ともいわれるソフトなアクチュエータを、先端材料であるカーボンナノチューブ、イオン液体等を用いて実現したものであり、開発の背景、駆動原理、材料開発のポイント等が適切に記述されています。また、実用化の例として、点字ディスプレイへの応用が検討され、企業共同研究による作製と、評価実験が実施され、今後の改良点等に関する考察がなされています。新技術の開発から製品化、今後の展望までの一連の研究開発の流れが記述されており、特に、材料開発分野の研究者にとって参考になると考えます。

議論2 「人間親和性」の意味

コメント (湯元 昇:産業技術総合研究所)

タイトルにある「人間親和型」は広い概念のように思います。しかし、アクチュエータに求められる性質は、用途に応じて異なっており、体外で用いるか、体内で用いるかで材料等の制限が大きく異なります。したがって、この論文で開発したアクチュエータはどのような用途を想定して対応していったのかを明確にする必要があると思います。

回答 (安積 欣志)

この論文で記載しているナノカーボン高分子アクチュエータは、低電圧駆動で、空中で駆動できることが、他のアクチュエータと比較して特徴があり、「体内で用いること」は本来想定しておりませんでしたので、「人間親和型」の意味を「人間に装着する装置」に限定して記載するよう、修正しました。

議論3 開発したアクチュエータの優位性

コメント (田尾 博明)

この論文で開発したアクチュエータの性能等に関して定量的な記述、特に従来の材料、あるいは世界のベンチマークとなる材料との比較が記述されておらず、技術の優位性が読者に伝えられていないと考えられます。

回答 (安積 欣志)

表1に、市販され広く用いられている材料として圧電セラミックスのバイモルフアクチュエータとの比較表を加え、この論文にも本アクチュエータの優位性について記述しました。

議論4 性能向上のプロセス

質問 (田尾 博明)

バッキーゲルアクチュエータの性能向上において、さまざまな実験を行って、最終的に有用な材料開発やその指針の策定に成功していますが、これらは、実験を試行錯誤的に重ねるなかで、経験的に見出した結論なのか、それともイオン電導性や分子サイズが効くという仮説を立てて、それを実証するために物性の異なるイオン液体を選んで実験を行い、仮説通りの結果が得られたのでしょうか？

回答 (安積 欣志)

最適なイオン液体については、図4の変形モデルに基づいて仮説を立てて探索しました。具体的には、変位量についてカチオンとアニオンの大きさの差に着目し、また変位速度についてはイオン導電率について着目して検討しました。この検討過程をこの論文に追加しました。

議論5 性能向上の理由

質問 (田尾 博明)

カーボンブラックやカーボンナノホーンを添加すると性能が飛躍的に向上するのは何故でしょうか？

回答 (安積 欣志)

電極のナノカーボンに求められる性質は、単体としての導電性、発生応力、伸縮率、比表面積、さらにヤング率等の機械的な特性だけでなく、分散性、アスペクト比等の幾何学的因子も、集合体としての性質として現れる場合に重要となると推察しています。カーボンブラックやカーボンナノホーンの添加によるアクチュエータ性能の向上も、それら自身の導電性やキャパシタンスの寄与だけでなく、それらによるCNTの分散性向上や電極構造の密度増加等の幾何学因子の要因が大きく寄与しているものと推察しています。このような推論をこの論文に追加しました。

プラズマを用いたグラフェンの高品質高速大面積 CVD 合成

— 高スループットプロセスを目指して —

長谷川 雅考^{1,2*}、津川 和夫²、加藤 隆一²、古賀 義紀²、
石原 正統^{1,2}、山田 貴壽^{1,2}、沖川 侑揮^{1,2}

グラフェンの合成技術は熱CVD法が世界の潮流となっている。グラフェンによる透明導電フィルム等の工業利用実現のためには、さらなる高スループット生産が必要である。我々はいち早くプラズマCVD法を取り入れ、グラフェンの高速・大面積成膜技術の開発に取り組んできた。この論文では透明導電フィルム利用に向けた、グラフェンの高速・大面積プラズマ成膜プロセス開発について報告し、不純物混入の解決、グラフェン核形成密度の低減による品質向上等について報告する。

キーワード: グラフェン、プラズマ CVD、高速大面積成膜、高スループット、透明導電フィルム

High quality large-area graphene synthesis with high growth rate using plasma-enhanced CVD

– Toward a high throughput process –

Masataka HASEGAWA^{1,2*}, Kazuo TSUGAWA², Ryuichi KATO², Yoshinori KOGA²,
Masatou ISHIHARA^{1,2}, Takatoshi YAMADA^{1,2} and Yuki OKIGAWA^{1,2}

The current trend in graphene synthesis is to use thermal chemical vapor deposition (CVD) at temperatures of 1000 °C or higher. For industrial use of graphene as transparent conductive films, higher throughput of graphene synthesis is necessary. We were among the first to adopt the plasma-enhanced CVD method, and have developed a process of high-speed large-area deposition for transparent conductive film applications. The development and a method to remove impurities from the process are presented in this paper. We report improvement in graphene film quality and other properties by decreasing the nucleus density using plasma-enhanced CVD.

Keywords: Graphene, plasma CVD, large area synthesis, high growth rate, high throughput, transparent electrode

1 はじめに

グラフェン^[1]は炭素原子のハニカム格子で構成され、原子一個分という極限の薄さを有する膜である。グラフェンはたいへんユニークなバンド構造（ゼロバンドギャップ、線形分散）を有し、これにより高いキャリア移動度、波長に依存しない光吸収（一層で2.3%を吸収）等、稀有な電子的、光学的特長を有する。さらにスズ添加酸化インジウム（ITO）^[2]等にはない屈曲性を有するため、数層のグラフェンをフレキシブルな有機LED、太陽電池、ディスプレイ等の透明電極材料として利用する試みが進んでいる。

グラフェンの透明電極応用には、大面積で高品質かつ高スループットのグラフェン製造技術の確立が必須である。グ

ラフェンの製造法として、グラファイトの機械的剥離法^{[1][3]}、酸化グラフェンの液相剥離^[4]、SiCの熱分解^[5]等、さまざまな手法が開発されてきたが、透明電極利用に向けた製造法としては遷移金属、特に銅表面への化学気相蒸着法(CVD)が現時点で最も可能性が高い。銅は一層あるいは二層のグラフェンを合成するのに適した基材であり、熱CVDによる合成法開発が精力的に進められ、高導電性等品質が向上してきた^{[6][7]}。一方、透明電極利用に向け、現状の熱CVDはスループットが不十分であり、合成時間の大幅な短縮が求められている。この論文では産総研で取り組んできたプラズマを援用するグラフェンの高品質かつ高スループットのCVD合成法確立の試みについて紹介する^{[8]-[16]}。

1 産業技術総合研究所 ナノ材料研究部門 〒305-8565 つくば市東 1-1-1 中央第5、2 技術研究組合単層CNT融合新材料研究開発機構グラフェン事業部 〒305-8565 つくば市東 1-1-1 中央第5

1. Nanomaterials Research Institute, AIST Tsukuba Central 5, 1-1-1 Higashi, Tsukuba 305-8565, Japan * E-mail: hasegawa.masataka@aist.go.jp, 2. Technology Research Association for Single Wall Carbon Nanotubes, Graphene Division Tsukuba Central 5, 1-1-1 Higashi, Tsukuba 305-8565, Japan

Original manuscript received March 10, 2016, Revisions received April 27, 2016, Accepted May 26, 2016

2 合成用基材の準備と不純物混入の抑制

銅箔を基材とするグラフェンの CVD 合成では、合成前の銅箔の表面洗浄技術が特に重要である。さらにプラズマを援用する CVD (プラズマ CVD) では、プラズマ照射による反応容器内部から放出される不純物、特にプラズマを励起するためのアンテナの部品である石英由来のシリコンのグラフェンへの混入を避ける必要がある。

市販の銅箔は表面の酸化を防止するため防錆処理が施されている。また防錆処理被膜が施された銅箔でも表面は通常、薄い酸化物で覆われている。良質なグラフェンの合成のためには、これら銅酸化物および防錆処理被膜を丁寧に除去する必要がある。グラフェンの熱 CVD 合成では、銅箔基材の電解洗浄およびそれに続く反応容器内の 1000 °C 程度の高温処理が銅酸化物と防錆処理膜の除去に有効である。さらに銅箔の表面平坦性を向上するため、電解洗浄および高温処理前の化学機械研磨 (CMP) も有効である^{[17][18]}。一方、電解洗浄は湿式であり、CVD 合成作業までに再度汚染の可能性があることが課題である。したがって CVD 法とより相性の良い洗浄法の開発が望まれる。この研究ではプラズマを利用することができるので、プラズマによる銅箔表面の洗浄法を確立することによって、反応容器中で連続的に基材表面の洗浄とグラフェンの合成を行うことができる。これにより再汚染を防止することが可能となる。

プラズマを利用するプロセスでは、プラズマを安定に維持するために不活性ガスを添加することが多く、その目的のため一般にアルゴンが使用される。一方反応容器壁等からの不純物放出の原因となるスパッタリングの観点からは、より軽い不活性ガス元素を利用することが望ましい。^{[19][21]}。そこで、最も軽い不活性ガス元素であり小さいスパッタ取率が期待できるヘリウムを用いて、グラフェンのプラズマ CVD 合成を試みた。

図 1 は表面波マイクロ波プラズマ CVD 装置の概略図である^[13]。マイクロ波伝搬のための導波管が反応容器に接続されている。導波管にはスロットアンテナが装備され、石英窓を通して反応容器内にマイクロ波を放射する。表面波プラズマの場合、高密度のプラズマが石英窓の表面に沿って励起される。表面波プラズマでは 2.45 GHz のマイクロ波によって励起されるプラズマのカットオフ密度 $7.4 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ を超える高密度のプラズマが石英窓表面に沿って励起される^{[22][27]}。マイクロ波は生成した高密度のプラズマを貫通することができず、銅箔基板は直接マイクロ波にさらされることはない。したがって低温から高温にわたって広い範囲での基材の温度管理が容易である^{[10][11][14]}。

グラフェン合成用の基材として厚さ 33 μm のタフピッチ

銅箔 (純度 99.7 %) を使用した。Ar/H₂ および He/H₂ の 2 種類の混合ガスを用いて、銅箔のプラズマ前処理を比較した。銅箔基材は石英窓から 50 mm に配置し、基材温度を 350 ~ 400 °C に保持した。前処理の時間は 1 分とした。プラズマ前処理による銅箔表面の洗浄効果は、X 線光電子分光法 (XPS) (アルバックファイ社、Phi ESCA モデル 5800X, AlK α) により確認した。XPS 測定は、プラズマ洗浄後に反応容器から取り出して行った。洗浄後の大気暴露による銅箔表面の多少の酸化が不可避であるので、すべての試料について同一条件で XPS 測定を行い、スペクトルを比較した。

反応容器内での銅箔基材のプラズマ前処理に続いて、He/H₂/CH₄ と Ar/H₂/CH₄ の 2 種類の混合ガスを用いてグラフェンのプラズマ CVD 合成を行った。堆積時間は 20 分とした。合成したグラフェン膜をラマン散乱分光 (XploRa, HORIBA、スポットサイズ 1 μm 、励起光 638 nm)、エネルギー分散型 X 線分光法 (EDS) (JEOL-2100F、加速電圧 200 KV、EDS 検出器 JED-2300F)、XPS で評価した。断面 TEM 観察用試料をガリウム集束イオンビーム加工で作製するために、合成したグラフェン表面に非晶質炭素薄膜を蒸着して補強した。TEM 観察は加速電圧 300 keV で行った。

図 2 は購入したそのままのタフピッチ圧延銅箔基板の XPS サーベイスpekトルである。これらのピークは Cu 3d、3p、3s、2p、2s および Cu オージェに対応するピークに帰属される^[28]。さらに C 1s と O 1s のピークが強度の小さい Si 2p、N 1s とともに観測された。これらはタフピッチ圧延銅箔の表面を保護するためにコーティングされている窒素を含む有機ケイ素および炭化水素化合物を起源とする。この研究ではプラズマ前処理により銅箔基材表面の不

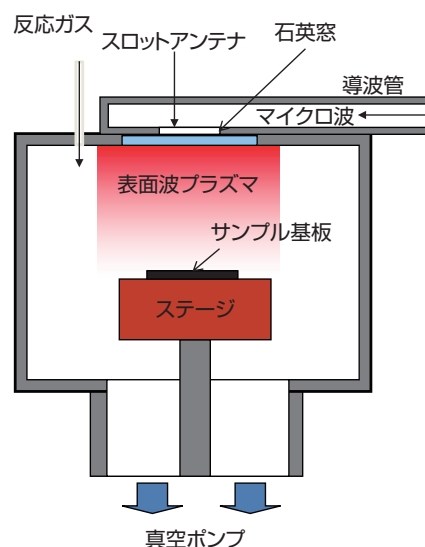


図1 表面波励起マイクロ波プラズマCVD装置の概略図^[13]
Copyright (2014), with permission from The Japan Society of Applied Physics

純物の除去を試みた。

図3にプラズマ前処理前後に観察した銅箔基材のXPS高分解能スペクトルを比較した。まず、プラズマ処理による銅箔表面の銅酸化物の除去を O 1s の信号により調べた。O 1s の結合エネルギースペクトルを図3 (a) に示す。Ar/H₂ によるプラズマ前処理の場合、O 1s ピークが購入したそ

のままの銅箔基材と同様に観測され、酸素はこのプラズマ処理によりうまく除去されなかったことを示す。さらに、ピークはより明瞭に分離されており、一定量の酸化物が Ar/H₂ プラズマ処理の間に新たに形成されたことを示唆する。これとは対照的に He/H₂ プラズマ処理では O 1s ピークは消失しており、酸素が効率的に除去されたことを示している。

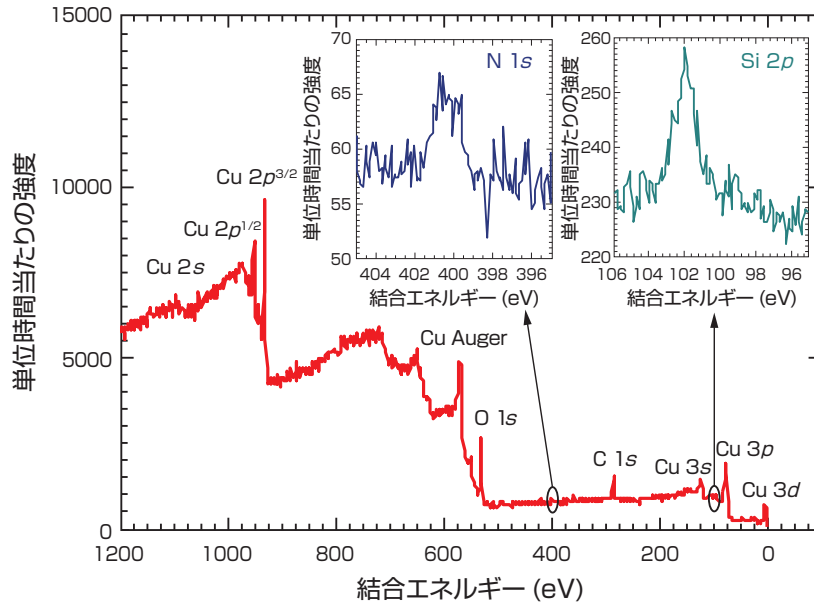


図2 プラズマ処理前のタフピッチ銅箔のXPSスペクトル^[13]

Copyright (2014), with permission from The Japan Society of Applied Physics

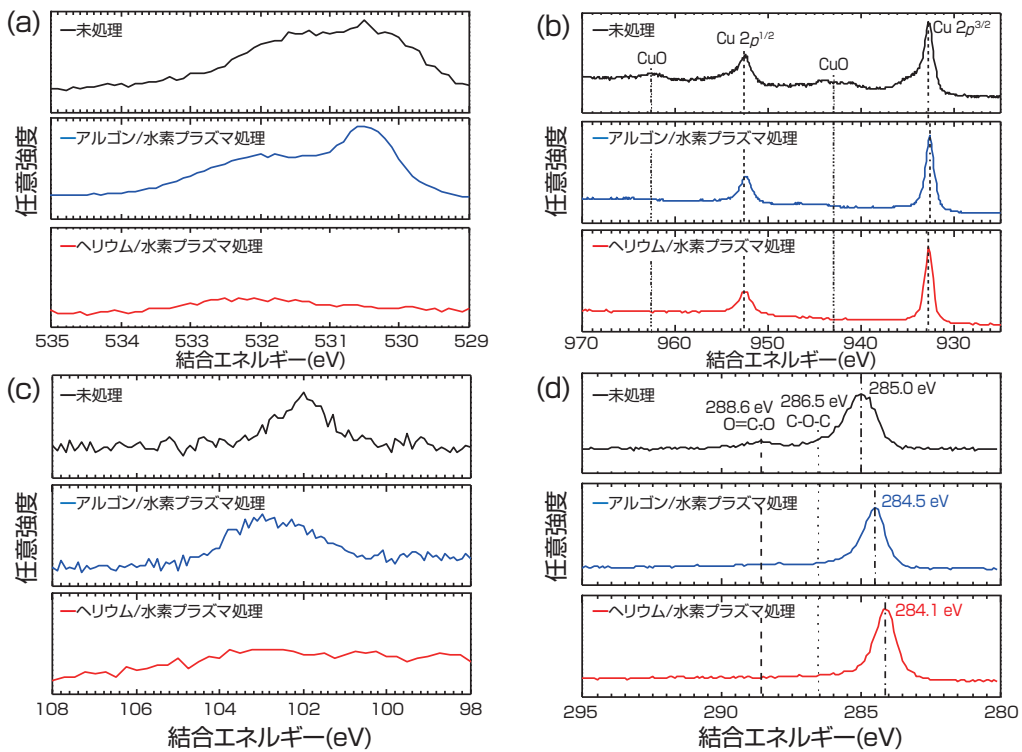


図3 プラズマ処理と、未処理で測定した銅箔のXPSスペクトル^[13]

(a) O 1s 結合エネルギー、(b) Cu 2p 結合エネルギー、(c) Si 2p 結合エネルギー、(d) C 1s 結合エネルギーピーク。

Copyright (2014), with permission from The Japan Society of Applied Physics

次に図 3 (b) に示すように、Cu 2*p* の結合エネルギースペクトルを調査した。購入したそのままの銅箔基材では、スピン-軌道スプリッティングによる 2*p*^{3/2} (933 eV)、2*p*^{1/2} (953 eV) とともに、二価の銅酸化物に起因するそれぞれのサテライトピーク (942.5 eV および 963 eV) を観測した^{[29]–[33]}。購入したそのままの銅箔の Cu 2*p*^{3/2} ピークは高エネルギー側に幅が広がっているが、これは Cu (OH)₂、CuO 等の二価の銅酸化物によるものである^{[29]–[33]}。Ar/H₂ プラズマ前処理の場合には、二価銅に起因する Cu 2*p*^{3/2} のメインピークの高エネルギー側のショルダーとサテライト (934.5 eV および 942.5 eV) は消失している。一価の銅酸化物 (Cu₂O) による成分が 932.5 eV と 952.5 eV 近辺にまだ残っている^{[29]–[33]}。以上より、購入したそのままの銅箔基材表面は、二価の銅酸化物が一価の銅酸化物 (Cu₂O) / 銅 (Cu) を覆っていることが分かった。Ar/H₂ プラズマ前処理により、二価の銅酸化物は基板から完全に除去されたが、一価の銅酸化物 Cu₂O は除去されずに表面に残留した。一方 He/H₂ プラズマ前処理後のスペクトルでは、一価の銅酸化物 Cu₂O、二価の銅酸化物 Cu (OH)₂、および CuO に起因するピークおよびピーク幅の広がりも観察されず、純銅の Cu 2*p*^{1/2} および Cu 2*p*^{3/2} に起因するピークのみ観察された。これは He/H₂ プラズマ処理後には図 3(a) に示すように、銅箔表面の銅酸化物に関連する一切の O 1*s* 信号がなかったことと整合する。以上の結果は、He/H₂ プラズマ前処理が銅箔表面の銅酸化物を除去するのに非常に有効であることを示している。

次に、図 3 (c) に示すように、Si 2*p* の結合エネルギーの XPS スペクトルにより銅箔基材上のシリコンの不純物の除去を調べる。購入したそのままの銅箔基材表面で、Si 2*p* の結合エネルギーの領域に 102 eV のピークを観察した。シリコン等のシロキサン化合物が工場出荷前に銅箔基材表面の保護コーティングとして施されたと考えられる。シリコン化合物の Si 2*p* の結合エネルギーは、シロキシユニット^{[34]–[35]} とシリコン酸化物^[36] の酸化状態とに依存する。シリコン原子に結合する酸素の個数が増加すると、Si 2*p* の結合エネルギーが 101 eV から 103 eV にシフトする。図 3 (c) に示す Si 2*p* の 102.0 eV の結合エネルギーはちょうど PDMS (poly-(dimethylsiloxane)) に対応している^{[34]–[35]}。Ar/H₂ プラズマ前処理の場合、Si 2*p* に起因する 103.0 eV のピークが新たに出現したが、購入したそのままの銅箔の 102.0 eV の Si 2*p* のピーク強度はわずかに減少した。Ar/H₂ プラズマ前処理による 103.0 eV の Si 2*p* のピークが出現した理由は二つ考えられる。第一の理由は PDMS の酸化であり、図 3 (c) のように CH₃SiO₂ ユニット (PDMS) の酸化による CH₃SiO₃ シロキシ単位の形成を示す。第二の理由

は、Ar/H₂ プラズマの石英窓のエッチングによる SiO₂ の形成である。それとは対照的に、He/H₂ プラズマ前処理後の場合 Si 2*p* のピークは完全に消失した。以上のように、He/H₂ プラズマ前処理は銅箔表面のシリコン酸化物を含むシリコン不純物を効果的に除去し、さらに石英窓のプラズマエッチングを効果的に抑制することが分かった。

さらに、購入した銅箔基材に施される保護コーティング材料を明らかにするため、図 3 (d) に示すように C 1*s* 領域の XPS スペクトルを観察した。購入したそのままの銅箔では、285.0 eV、286.5 eV、288.6 eV の 3 つのピークがあった。285 eV に観測された強いピークは、主に sp³ 混成状態の C-C、C-H 結合グループによるものである^[37]。286.5 eV に観測されたショルダーピークはエーテル/フェノール成分の C-O-C 結合によるものであり、288.5 eV に観測された最も高い結合エネルギーはエステル/カルボキシル成分の O=C-O 結合に起因する^[37]。さらに図 2 のサーベイスpektrルの挿入図のように、400.2 eV に位置する窒素原子の存在も認められる。これは、O=C-O、C-O-C、C-C、C-H 基と N 元素を含む別の銅箔の防錆剤を示唆するものである。ベンゾトリアゾール (BTAH) が有効な銅の防錆剤として利用されていることはよく知られている^{[38]–[39]}。BTAH (C₆H₅N₃) は O=C-O、C-O-C の官能基を有していないが、Finšgar らは 10 mM の BTAH を含む 3 % NaCl 溶液中で 1 時間の処理後の銅表面の XPS スペクトルで C 1*s* を観察し^[38]、炭素質種の酸化が生じたか、銅の表面に酸化した炭素化合物が吸着したことを示唆した。彼らの報告したスペクトルは、図 3 (d) の購入したままの銅箔基材のスペクトルにたいへんよく似ている。彼らは角度分解 XPS 測定を用いて、銅箔基材の最表面で、572.6 eV での Cu-BTAH 複合体のオージェ Cu-L₃M_{4,5}M_{4,5} 領域の信号を観察した。我々の測定は角度分解型ではないので、オージェ Cu 領域での Cu-BTAH 複合体の信号は観察することができなかった。

Ar/H₂ によるプラズマ前処理後、プラズマ未処理基板に対して観察された 285 eV の C 1*s* のピークは鋭くなり、288.6 eV と 286.5 eV のピークは消失した。これは Ar/H₂ プラズマ前処理により BTAH は簡単に分解されることを意味する。285.0 eV の C 1*s* ピークは Ar/H₂ プラズマ前処理により 284.5 eV にシフトした。284.5 eV の結合エネルギーは、正確に PDMS に対応する^[35]。したがって PDMS は Ar/H₂ プラズマ前処理後の銅箔基材上にほぼ残留していた。このことは、Ar/H₂ プラズマ前処理後の図 3 (a) の O 1*s* (532.0 eV) および図 3 (c) の Si 2*p* (102.0 eV) における PDMS の存在と矛盾しない。He/H₂ プラズマ前処理後の、284.1 eV で観察された結合エネルギーピークは、sp² 結合で構成される HOPG のものに対応する^{[40]–[41]}。ラマン測

定からそれらは非晶質の sp^2 炭素膜であることが分かった。

He/H₂ プラズマ前処理および Ar/H₂ プラズマ前処理の効果の差は、ヘリウム、アルゴンによる SiO₂ のスパッタ率の違いに起因すると考えられる。表面波プラズマ CVD の場合、高密度プラズマが石英窓の近傍に励起されるため、石英窓のスパッタリングによるプラズマ中へのシリコンと酸素との混入が主たる問題であり、基材上へのこのような不純物の堆積を抑制する必要がある。Sigmund のスパッタリングの基本的な理論によれば、スパッタリング収率は標的とイオンの原子量と原子番号に依存する^[20]。イオンエネルギーが 100 ~ 600 eV の場合、アルゴンイオンによる石英 (SiO₂) のスパッタリング収率はヘリウムより 2.5 から 3.8 倍大きい。He⁺、Ne⁺、Ar⁺、Kr⁺、Xe⁺ の SiO₂ 基板に対するイオン衝突の分子動力学シミュレーションが報告されている^[21]。SiO₂ 基板に対するスパッタリング収量は衝突するイオンの原子番号とともに増加した。これらのイオンの中で最も軽い He はエネルギーが 100 eV であっても SiO₂ 表面の原子に有効にエネルギーを与えることができず、スパッタリング収率がほぼゼロであることを示した。一方 Ar イオンは SiO₂ を効果的にスパッタリングすることが分かった^[21]。したがって、He/H₂ プラズマ前処理により、石英窓から放出されるシリコンと酸素が銅箔基材に堆積することを抑制することが可能であり、銅箔基材表面を効果的に清浄化することが可能であることが明らかとなった。

Ar/H₂ および He/H₂ プラズマで前処理された銅箔基材へのグラフェンの合成を Ar/H₂/CH₄ および He/H₂/CH₄ とで実施し、前処理なしの場合と比較した。図 4 にプラズマ CVD 法で合成したグラフェンのラマンスペクトルを示す。He/H₂/CH₄ を用いたプラズマ CVD により、購入したままの銅箔基材で、D'バンドに重なる G バンド (1520 cm⁻¹) と D バンド (1320 cm⁻¹) が観測された。しかし、プラズマ前処理を施していない購入したそのままの基材では 2D バン

ドは観測できなかった。Ar/H₂ プラズマ前処理に引き続く Ar/H₂/CH₄ プラズマ CVD の場合、2D バンド (2650 cm⁻¹) が G バンドの半分の強度で観測された。He/H₂ プラズマ前処理に続く He/H₂/CH₄ プラズマ CVD の場合、2D バンド (2650 cm⁻¹) と G バンドがほぼ同じ強度で観測された。この結果を後述する透過電子顕微鏡観察と合わせて検討した結果、He/H₂ プラズマ前処理した銅箔基材へ低温 (350-400 °C) で He/H₂/CH₄ を用いてプラズマ CVD で合成したグラフェンの結晶性は Ar/H₂ でプラズマ前処理した基材への合成より品質が良いことが結論付けられる。すなわち、He/H₂ プラズマ前処理は銅箔基材表面の銅酸化物と不純物を効果的に除去し、銅表面のグラフェン合成に対する触媒機能を効果的に回復すると言える。グラフェンのプラズマ CVD 合成は実質的に数十秒で完了し、短時間でグラフェン膜を合成するポテンシャルを有する。高品質グラフェンを高スループットで連続生産するためには、合成に先立って酸化物と汚染物質を十分に除去する必要がある。

図 5 は Ar/H₂/CH₄ および He/H₂/CH₄ とでプラズマ

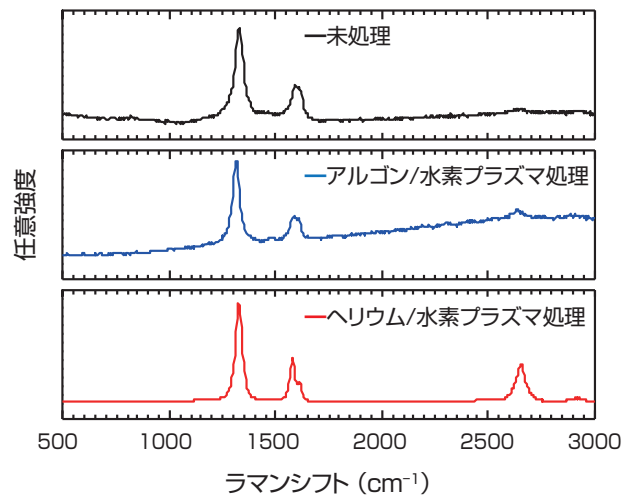


図 4 銅箔基材上に合成したグラフェンのラマンスペクトル^[13]
Copyright (2014), with permission from The Japan Society of Applied Physics

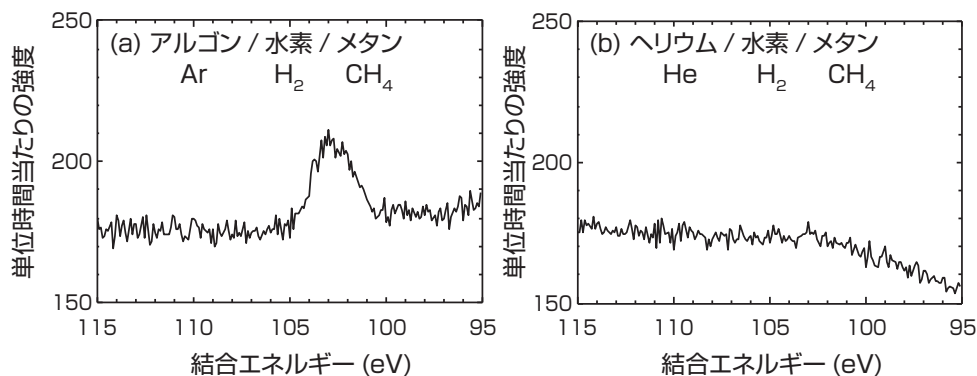


図 5 (a) Ar/H₂ プラズマ処理後、Ar/H₂/CH₄ 混合ガス、(b) He/H₂ プラズマ処理後、He/H₂/CH₄ 混合ガスを使用して合成したグラフェンで XPS 測定した Si 2p 結合エネルギースペクトル^[13]
Copyright (2014), with permission from The Japan Society of Applied Physics

CVD 合成したグラフェン膜の Si 2p の結合エネルギー周りでの XPS スペクトルである。Ar/H₂ 前処理後に Ar/H₂/CH₄ でプラズマ CVD 合成したグラフェンでは Si 2p (103.0 eV) が明瞭に観察されたが、一方 He/H₂/CH₄ で堆積した膜では観察されなかった。膜に含まれる不純物に関してより詳細な情報を得るため、エネルギー分散型 X 線分光法 (EDS) により、たいへん薄い膜 (グラフェン一層または二層) の表面元素分析を実施した (図 6)。Ar/H₂/CH₄ プラズマで合成したグラフェンの場合、シリコンは約 2 % 検出されたのに対して、He/H₂/CH₄ プラズマにより合成した膜ではバックグラウンド信号強度 (0.8 %) 以下であった。以上の XPS および EDS による分析から、石英窓からのシリコン不純物のグラフェン膜への取り込みは、He/H₂/CH₄ を使用することにより、Ar/H₂/CH₄ より効果的に抑制されることが明らかとなった。

基板の前処理と同様に、プラズマ CVD で混合ガスに He を利用するか Ar を利用するかは、堆積したグラフェン膜に大きな違いをもたらす。図 7 (a) は Ar/H₂/CH₄、(b) は He/H₂/CH₄ を用いて合成したグラフェン膜の断面透過電子顕微鏡像である。ヘリウムを用いた混合ガスの場合

には、20 分間の CVD により 20 層程度の多層グラフェン膜が銅箔基材上に直接堆積した。層間隔はグラファイトの 0.335 nm よりわずかに大きい 0.34 であった。銅箔基材への熱 CVD では、グラフェンの成長は 2-3 層に制限される⁶⁾。これとは対照的にプラズマ CVD では、この例に示すように、ずっと厚い膜が銅箔基材上に成長する。これがプラズマを用いる本手法の顕著な特徴といえる。一方 Ar を用いた混合ガスで成長したグラフェンの透過電子顕微鏡像では、斜めの層状構造が銅箔基材表面上に確認された。層間隔は 0.27-0.28 nm であり、CuO (110) の層間隔に一致する。このことは Ar/H₂/CH₄ プラズマ CVD 中に銅酸化物層が形成されることを示している。銅酸化物層の表面に沿って層状構造の弱いコントラストも確認された。層間隔は 0.34-0.37 nm でありグラファイトの層間隔よりかなり大きいので、銅箔基材と同様に堆積したグラフェン層の一部が酸化したことを示唆している。

この研究では銅箔基材のプラズマ前処理方法を開発し、銅箔基材の表面状態と不純物の取り込みを抑制することにより、プラズマ CVD で合成するグラフェンの高品質化の手法を開発した。He/H₂ を使用する銅箔基材

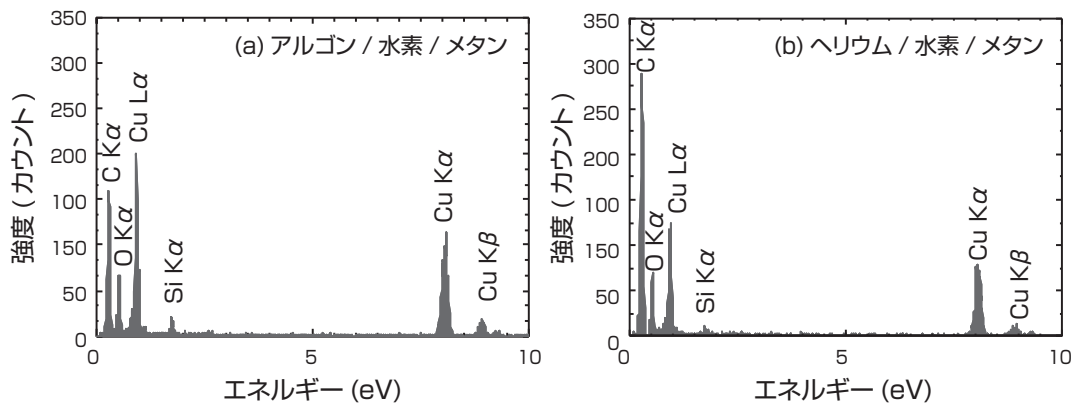


図 6 エネルギー分散型 X 線分光法 (EDS) による一層または二層グラフェンの表面元素分析¹³⁾

(a) Ar/H₂/CH₄ 混合ガス、(b) He/H₂/CH₄ 混合ガスを使用して合成。

Copyright (2014), with permission from The Japan Society of Applied Physics

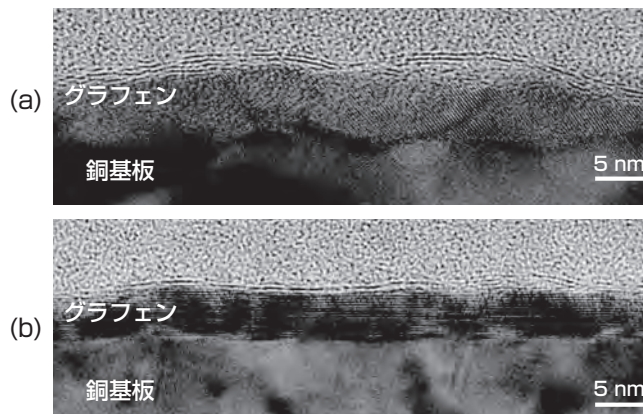


図 7 表面波プラズマにより合成したグラフェンの断面 TEM 像¹³⁾

(a) Ar/H₂/CH₄ 混合ガス、(b) He/H₂/CH₄ 混合ガス。

Copyright (2014), with permission from The Japan Society of Applied Physics

のプラズマ前処理は、Ar/H₂を使用する前処理と比較して効果的に銅箔基材表面の銅酸化物を除去することができ、さらに石英窓のスパッタリングに起因するシリコンによる基材の汚染を効果的に抑制可能である。He/H₂による銅箔基材のプラズマ前処理は、合成するグラフェンの結晶性を向上させる効果も有することを見出した。合成したグラフェンへの石英窓からのシリコンの不純物の混入は、He/H₂/CH₄を用いることにより、Ar/H₂/CH₄を使用する場合と比較して、より効果的に抑制可能である。

3 極低炭素濃度プラズマCVDの開発

グラフェン透明導電膜の工業応用を実現するため、高品質かつ高スループットの合成法の確立が必要である。前述のように遷移金属(特に銅)を基材とするCVDによるグラフェンの合成が、現時点で最も有望である^[6]。現在、可視光透過率90%(グラフェン四層)でシート抵抗30Ωが、熱CVDで合成される高性能グラフェンの指標である^[7]。ITO透明電極よりも高い発光効率を有するグラフェンアノードを利用した有機発光ダイオード(OLED)の試作も報告された^[42]。このようなグラフェンの透明電極応用では可視光透過率90~93%が要求されるため、3、4層のグラフェンが必要となる。したがって単層のみならず複数層のグラフェン合成の制御性を高める必要がある。

ロール・ツー・ロール法によるグラフェンの大量生産を実現するため、装置への熱負荷低減と合成時間の大幅な短縮が要求される。銅箔基材の直接通電加熱により装置の熱負荷を低減し、950℃でグラフェンのロール・ツー・ロール熱CVD合成する試みが報告された^[43]。この例では、銅箔の送り速度は毎秒1.5mmであり、さらなる高スループット化が望まれる。また銅箔基材の熱膨張・熱収縮に起因するマイクロクラックの発生を抑制しグラフェンの品質を向上するため、いっそうの低温化も求められている。

我々は、処理温度の低温化と処理速度の向上を同時に達成するグラフェンのプラズマCVD法の開発を行ってきた。銅箔基材の巻き取り速度毎秒5~10mmで高スループット合成するロール・ツー・ロール方式低温表面波プラズマCVD法をデモンストレーションした^{[9][10]}。一方、グラフェンのプラズマCVDの課題は、結晶サイズ(ドメインサイズ)が10nm以下と小さく、これにより電気伝導性が阻害されていることである。これについて、グラフェンのプラズマCVDが有する非常に大きな成長速度と高い核形成密度により、二次元方向の成長が阻害され、サイズの小さなフレーク状の結晶の多層構造の形成と層数制御性の劣化が生じていることが原因と考えられる。

この研究ではグラフェンの合成に使用する炭素源の濃度

を低減することにより、核生成密度の抑制を図り、グラフェンの結晶サイズ拡大と層数の制御性の改善を試みた。究極の低炭素源濃度として、メタン等の含炭素ガスを供給することなく、銅箔に不純物として含まれる炭素、および反応容器内の環境から供給される微量の炭素を利用した。この手法の開発によりグラフェンの結晶サイズの拡大とそれに伴い電気特性の大幅改善を試みた。さらにAB積層構造を持つ二層グラフェンを制御性良く高収率で合成することも試みた。この手法は銅箔基材の通電加熱と水素プラズマ処理を組み合わせた手法であり、熱CVDと比較してより低温かつ短時間という工業的に有利な手法の確立を目指した。

まず水素20Paの雰囲気中で銅箔基材を直接通電加熱のみにより300、400、600、800、1000℃の各温度で15分間熱処理を行い、反応容器中で室温に冷却した。銅箔の面積は6mm×6mmであった。各温度で加熱処理した銅箔をラマン分光法(堀場製作所XploRa、直径1μmのビームスポット、励起光632nm、図8)により、熱処理だけでグラフェンが合成されるか否かを確認した。

上記と並行してメタン等の含炭素ガスを用いることなく水素ガスのみを使用して銅箔の水素プラズマ処理を実施し、銅箔基材あるいは反応容器の環境から供給される極微量の炭素源を利用してグラフェンの合成を試みた^[14]。水素プラズマ処理は水素ガス流量30sccm、圧力5Paで30秒間行った。プラズマ処理には低電子温度でイオン衝撃の低減が期待できる表面波励起マイクロ波プラズマを利用した。

合成したグラフェンは導電性と光透過率を測定するため、透明な樹脂基材に転写した。微粘性樹脂フィルムを透明樹脂基材として使用した。樹脂フィルムの厚さは41~42μmである。グラフェンを合成した銅箔と樹脂フィルムを接着した後、銅箔を過硫酸アンモニウム水溶液(0.50mol/l)でエッチング除去した。

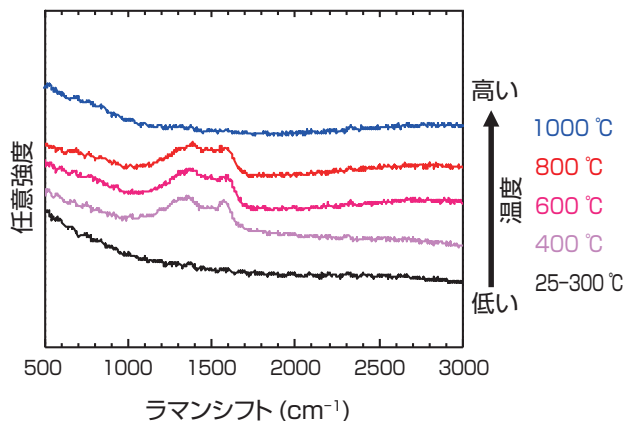


図8 水素雰囲気中、室温から1000℃で加熱処理した銅箔のラマンスペクトル^[14]
Copyright (2014), with permission from Elsevier

合成したグラフェンのシート抵抗は金合金プローブを用いた四探針法により、6 mm × 6 mm の試料領域にわたって 1 mm 間隔で 36 点測定した。キャリア移動度は van der Pauw 法^[44]によるホール効果測定で評価した。次に樹脂基材に転写したグラフェンに、塩化金による湿式ドーピングを行った。グラフェン膜を塩化金 (20 モル/l) のイソプロピルアルコール溶液に浸漬し、その後乾燥させてドーピングを施した。

図 8 は水素雰囲気中で通電加熱のみの処理後、室温に戻して観察した銅箔のラマンスペクトルである。300 °C 加熱では炭素に起因するラマンピークは観測されなかったが、400、600、800 °C で熱処理した銅箔からは非晶質炭素膜の形成を示すラマンピーク^[45]が観測された。メタン等の含炭素ガスの反応容器内への導入は行っていないので、銅箔内部に含まれる不純物炭素、あるいは反応容器内の環境から供給される炭素等を起源とするものと考えられる。

銅箔が含有する不純物炭素の濃度を燃焼法により調べた結果、5-31 ppm であった。グラフェンの炭素原子の面密度は $3.8 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ である。31 ppm の不純物炭素が銅箔の片方の表面にすべて析出し、一層のグラフェンシートが形成されるとすると、銅箔に必要な厚さは 15 μm である。この研究において使用した銅箔の厚さは 6.3 μm であったので、銅箔に含まれる炭素では一層のグラフェン形成に不足する。したがって反応容器内の環境から主要な、あるいは付加的な炭素原子が供給されると考えられる。反応容器はオイルフリーのターボ分子ポンプシステムで排気しており、ベース圧力は 1.0×10^{-4} Pa 以下であった。今のところ銅箔、反応容器の環境のいずれが主要な炭素供給源か不明であるので、ここでの議論はどちらにも可能性があるとして進めることにする。

銅箔基材を水素雰囲気中の直接通電加熱のみにより、炭素源ガスを一切供給することなく最高 1000 °C で加熱処理した。その後水素雰囲気中で銅箔基材を冷却し、室温でラマン測定を行った。しかし図 8 に示したように、室温から 1000 °C の通電加熱のみでは、銅箔表面上にグラフェン形成を示す 2D バンド (2650 cm^{-1}) のラマンピークを観測することはできなかった。 1350 cm^{-1} および 1580 cm^{-1} の非晶質炭素によるブロードなピークは 1000 °C の加熱で消失した。これは低圧下で銅の融点 ($1085 \text{ }^\circ\text{C}$) に近い温度で熱処理を行ったため、析出した非晶質炭素膜が分解したか、あるいは銅の蒸発とともに蒸発したためと考えられる。

したがって、水素雰囲気中、室温から 1000 °C で加熱処理のみを施した銅箔基材表面には、非晶質炭素膜の析出が 400、600、800 °C の熱処理で観察されたが、室温から

300 °C の熱処理および 1000 °C では観察されなかった。

図 9 (a) に、熱処理をすることなく 30 秒間水素プラズマ処理を行った銅箔のラマンスペクトルを示す。この場合、グラフェンや非晶質炭素等、炭素関連の物質に起因するピークは観察されなかった。図 9 (c) に 1000 °C で加熱処理後に 30 秒間水素プラズマ処理を施した銅箔からのラマンスペクトルを示す。非常に弱い G バンド (1580 cm^{-1}) と D バンド (1350 cm^{-1}) が観測されたが、 2641 cm^{-1} から 2681 cm^{-1} の範囲で 2D バンドは観測されなかった。これは、この温度ではごく微量に供給される炭素原子が銅箔基材の蒸発とともに消失し、グラフェンが形成されなかったことを示唆している。図 9 (b) は 850 °C で加熱処理に続いて同温度で 30 秒間水素プラズマ処理を施した銅箔からのラマンスペクトルを示す。明瞭な G バンドと 2D バンドが非常に弱い D バンドとともに観測され、低欠陥のグラフェン形成を示している。

次に、図 9 (b) で 2D バンドの形状が 2 種類の異なる線幅と強度分布をもつことが観測されたことから、さらに詳細な解析を行った。

図 10 に示すように、異なる 2D バンドのピーク半値全幅 (FWHM) を有するグラフェン 2 種類が観測された。同じ合成条件の 12 個の試料に対してそれぞれ 46 点でピークフィッティングを行い、2D バンドの解析を行った。その際、文献の方法にしたがって、図 10 (a)、(b) に示すように単一のローレンツ曲線または四つのローレンツ曲線の和でフィッティングした^{[46][47]}。AB 積層した二層グラフェンは

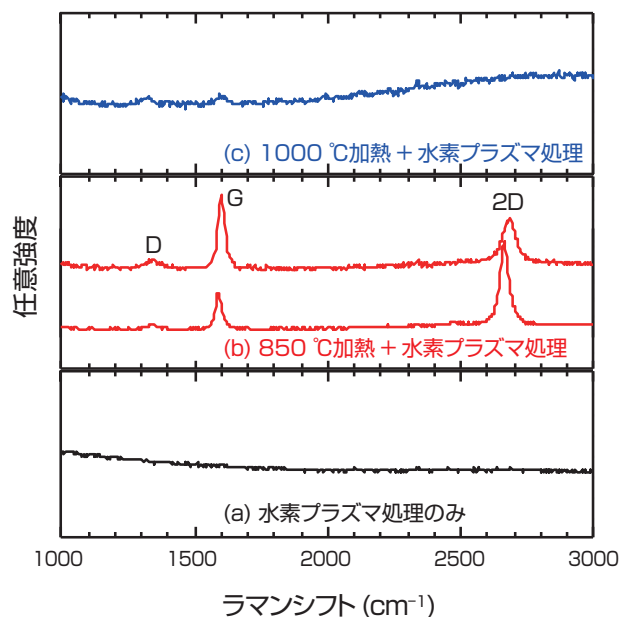


図 9 各温度で水素プラズマ処理を施した銅箔のラマンスペクトル^[44]
(a) 加熱なし (水素プラズマ処理のみ)、(b) 850 °C、(c) 1000 °C。
Copyright (2014), with permission from Elsevier

41.0 cm⁻¹から59.5 cm⁻¹の2Dバンドのピーク幅(FWHM)を有し、四つのローレンツ曲線でフィッティングされる(図10(a))。一方(二層グラフェンにおいて積層された単層グラフェンの間に角度の不整合が生じた AB 積層でない)不整合積層を有する二層グラフェンは36.0 cm⁻¹から40.5 cm⁻¹の2Dバンドのピーク幅(FWHM)を有し、左右対称なローレンツ曲線でフィッティングされる(図10(b))。

AB 積層の二層グラフェンと不整合積層の二層グラフェンとの収率を調べるため、2D バンドのピーク幅(FWHM)のヒストグラムおよびラマンスペクトルのピーク強度比2Dバンド/Gバンドを図11に示す。ラマン強度比(2Dバンド/Gバンド)が0.7から2.7の場合はAB積層二層グラフェン、2.8から5.1の場合不整合二層グラフェンと同定される。この結果、銅箔基材の850℃での水素プラズマ処理により合成されたグラフェンの60%がAB積層の二層グラフェン、

40%が不整合積層の二層グラフェンであることが分かる。グラフェン結晶中の欠陥に由来するDバンド(1338 cm⁻¹)が非常に弱い強度で観測された。この手法のラマン分光法による層数および積層構造の同定では、このプラズマ処理条件で単層グラフェンあるいは三層グラフェンはすべての試料で観察されなかった。グラフェンの結晶サイズはラマンスペクトルのDバンドとGバンドの相対強度から100 nm程度であった(後述)。従来法の炭素源ガスを用いて合成したグラフェンでは、結晶サイズは10 nm以下であったのに対して、この手法の極低炭素源濃度のプラズマCVDにより、格段に結晶サイズを向上することができた。さらに、プラズマ処理時間は30秒と熱CVDと比較して非常に短時間であり、高速合成というプラズマ処理の特長を維持しており、高スループットのロール・ツー・ロール法等工業的な連続生産にたいへん適した手法であることを示唆している。

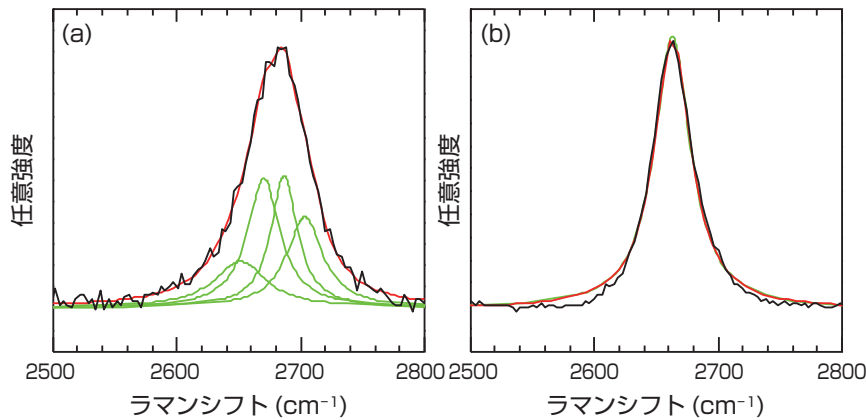


図10 ラマンスペクトルの2Dバンドのピークフィッティング分析^[14]

(a) AB積層二層グラフェン(四つのローレンツ曲線でフィッティング)、(b)不整合二層グラフェン(一つのローレンツ曲線でフィッティング)。Copyright (2014), with permission from Elsevier

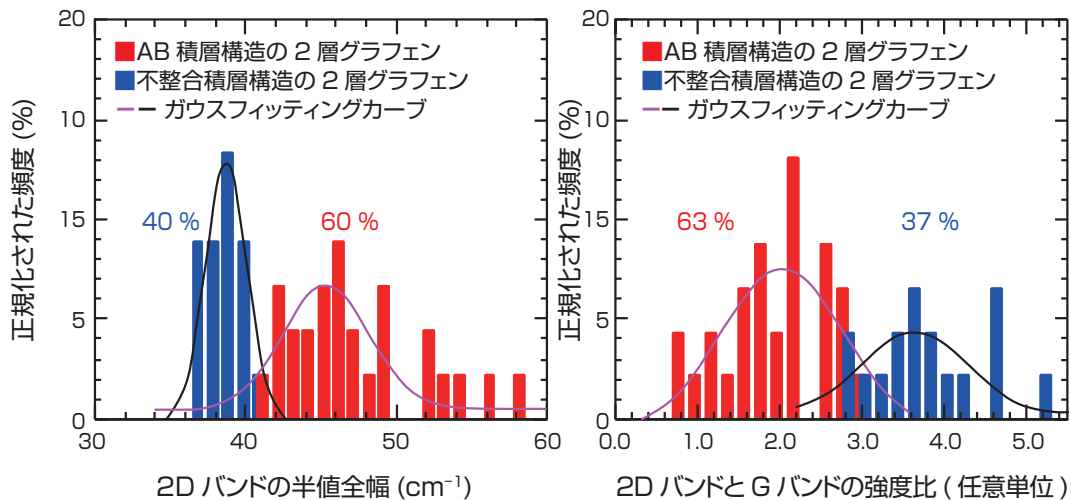


図11 2Dバンドの半値全幅(FWHM)と2DバンドとGバンドの強度比のヒストグラム^[14]

赤はAB積層二層グラフェン、青は不整合積層二層グラフェン。Copyright (2014), with permission from Elsevier

表1 AB積層二層グラフェンの収率、移動度、および2Dバンドの半値全幅 (FWHM)^[14]
Copyright (2014), with permission from Elsevier

成長プロセス (基板厚さと温度)	移動度 (cm ² /Vs)	2Dバンドの半値全幅 (cm ⁻¹)	AB積層の収率 (%) [ディソオーダー (%)]	参考文献
Cu(25 μm), 1050 °C	1500-4400	47.4-62.0	90[10]	L. Liu <i>et al.</i> , <i>ACS Nano</i> , 6, 8241(2012)
Cu(25 μm), 1000 °C	350-400	—	67 ^{*1}	K. Yan <i>et al.</i> , <i>Nano Lett.</i> 11,6(2011)
Cu(25 μm), 1000 °C	580	45.0-53.0	99 ^{*2}	S. Lee <i>et al.</i> , <i>Nano Lett.</i> 10,4702(2010)
Cu(1.2 μm)-Ni(0.4 μm), 920 °C	3485	38.0-50.0	98 ^{*3}	W. Liu <i>et al.</i> , <i>Chem. Mater.</i> 26,907(2014)
Cu(25 μm), 980 °C	—	—	70[30]	L. Brown <i>et al.</i> , <i>Nano Lett.</i> 12,1609(2012)
Cu(6.3 μm), 850 °C	1000	41-59.5	60[40]	本研究

*1 三層グラフェンが少量観測された。
*2 AB積層二層グラフェンの残りは、32%が単層グラフェン。
*3 三層グラフェンは全体の1%。

次に、上記で得られた銅箔基板上的グラフェンを微粘性樹脂フィルムで銅箔基板から転写し、分光光度計を用いて得られた透過スペクトルを示す。

図12は(a) グラフェン/微粘性樹脂フィルム、(b) 微粘性樹脂フィルム、光透過率スペクトルであり、さらに(c)は(a)を(b)で割り算することで求めたグラフェン単体の光透過率スペクトルである。(微粘性樹脂フィルム自体の光透過率は波長550 nmで91.5%であり、グラフェン/微粘性樹脂フィルムでは86.4%であった。グラフェン膜単体の光透過率は波長550 nmで94.5%であった。

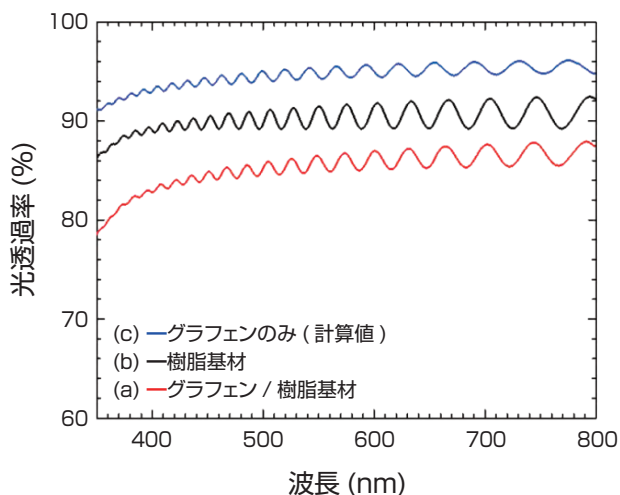


図12 (a) グラフェン/樹脂基材および(b) 樹脂基材の光透過スペクトル^[14]
(c)は(a)を(b)で割り算して得たグラフェン単体の透過スペクトル。スペクトルの干渉模様は微粘性樹脂フィルムがたいへん薄いことによる。

Copyright (2014), with permission from Elsevier

単層グラフェンの遮光率2.3%から、本試料のグラフェンの層数はおよそ二層であることが分かった^[49]。

表1にこれまで報告された二層グラフェンについて、移動度、収率、合成温度、AB積層二層グラフェンのラマンスペクトルの2Dバンドのピーク幅(FWHM)を示す。この研究の合成条件では、これまで報告されたものと比較して合成温度は低く、合成時間も短い。それにも拘わらず、室温でのキャリア移動度1000 cm²/Vsは、従来のプラズマCVD法で合成したグラフェンの移動度およそ100 cm²/Vs^[13]と比較して、大幅に向上した。この研究より高い移動度は、より高温での熱CVD法を用いて、L.Liuらにより1500-4400 cm²/Vs^[48]、およびW.Liuらにより3845 cm²/Vs^[50]が報告されている。このことはプラズマCVD法により合成する二層グラフェンの品質をさらに向上することが可能であることを示している。

上記の合成したグラフェン膜の平均のシート抵抗は951 Ωであった。本試料を塩化金によってドーピングを施した。図13は塩化金によるドーピング後のシート抵抗マッピングである。本試料の6 mm × 6 mmの平均のシート抵抗は130 Ωであった。最も低いシート抵抗は100 Ω未満であった。

極低炭素源濃度のプラズマCVD法の開発により、従来と比較して合成するグラフェンの結晶品質を大幅に向上し、さらに層数の制御性を格段に高めることに成功した。グラフェン合成の炭素源として、銅箔に不純物として含まれる炭素、および反応容器内の環境から供給される炭素を利用した。AB積層の二層グラフェンが60%、不整合の二層グラフェンが40%の収率で合成された。二層グラフェンの平均シート抵抗は951 Ωであり、室温でのキャリア移動

度は $1000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であった。塩化金溶液によるドーピングを施しシート抵抗 $130 \text{ } \Omega$ を達成した。

4 大面積グラフェン合成技術の開発

この研究で開発した極低炭素源濃度と銅箔基材の直接通電加熱によるプラズマ処理を用いた高品質グラフェン合成法を用いて、A4サイズの大面積グラフェン合成を試みた。

図 14 はこの手法で銅箔基材上に合成し、PET フィルムに転写して作製した A4サイズの大面積グラフェン透明導電フィルムである。ドーピングなしの状態ではグラフェンのみの光透過率は 92% (3.6層)、シート抵抗は $500 \text{ } \Omega$ 以下である。このようにこの研究で開発した極低炭素源濃度のプラズマ処理手法を用いて A4サイズの大面積グラフェン透明導電フィルムの作製に成功した。

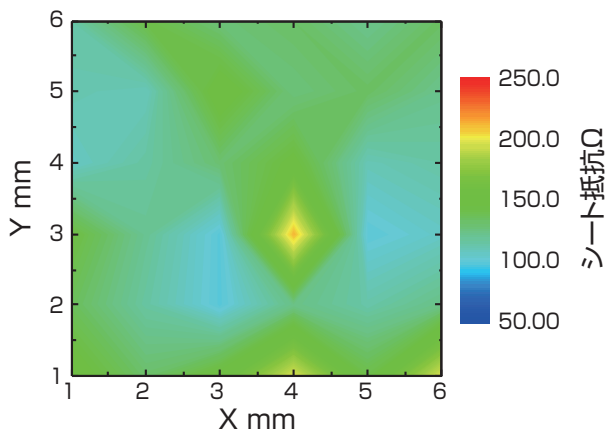


図 13 塩化金でドーピング後のグラフェン膜のシート抵抗マップ^[14]

Copyright (2014), with permission from Elsevier

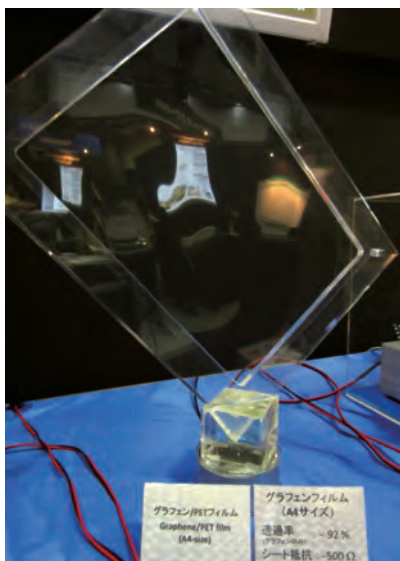


図 14 A4サイズの大面積グラフェン透明導電フィルム透過率 92% 、シート抵抗 $500 \text{ } \Omega$ 以下。

5 ホール移動度と結晶品質の関係

ホール移動度を測定した van der Pauw 素子に対してラマン分光測定を行うことで、ホール移動度と結晶品質との対応関係について調査した。ここでは、ラマン信号の D バンドと G バンドの強度比を結晶品質に関連した指標として扱った。図 15 にホール移動度と D バンドと G バンドの強度比の関係を示す。この研究では、二つのグラフェン膜を準備した。一つは、メタン/水素ガスを用いたプラズマ CVD で合成したグラフェン膜、もう一つは本プロジェクトで実施したメタンガスを使用せずプラズマ処理と通電加熱法と組み合わせて合成したグラフェン膜である。プラズマ CVD の場合、D バンドと G バンドの比は高く、移動度も $10\text{-}100 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であった。一方、新手法の場合、D バンドと G バンドの比は低く、移動度は $100\text{-}1000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であり、これまでの手法と比較して 10 倍の電気伝導度を実現することに成功した。また、ラマン信号の D バンドと G バンドの比から、グラフェン膜のドメインサイズを見積もることが可能である^[51]。低温プラズマ CVD の場合は 17 nm 、また水素プラズマ照射と通電加熱を組み合わせた場合は 170 nm であった。この結果からも、従来と比較してドメインサイズが 10 倍程度拡大したことが分かる。

6 暗視野透過型電子顕微鏡によるドメインサイズの見積もり

この研究で実施したプラズマ処理で合成したグラフェン膜のドメインサイズを直接見積もるために、暗視野透過型電子顕微鏡を用いた測定を行った。サンプルは TEM グリッドにグラフェンを PMMA を用いて転写したものを準備した。図 16 の (a) に TEM 像、(b) に制限視野回折パターンを示す。TEM 像では一様なグラフェン膜が観察された

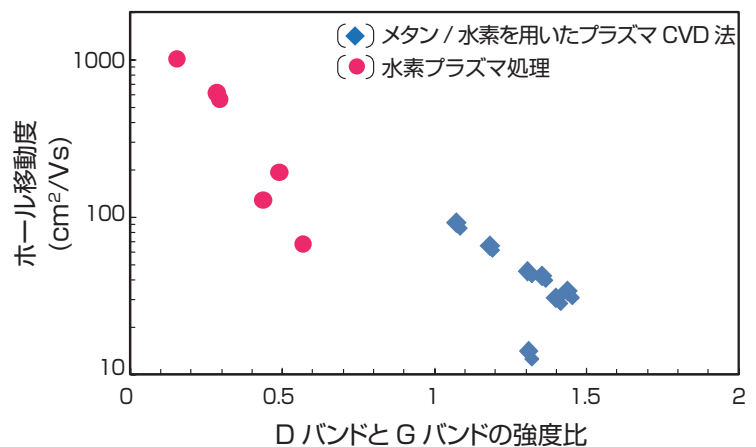


図 15 ホール移動度と D バンド/G バンドの強度比^[51]

◆ CH_4/H_2 ガスを用いたプラズマ CVD、● CH_4 なし H_2 プラズマ照射。

Copyright (2015), with permission from Elsevier

表2 プラズマCVDと熱CVDによるグラフェン合成の比較表

プラズマ CVD	熱 CVD
<ul style="list-style-type: none"> ・低温プロセス ・大面积成膜 (アンテナによるプラズマ面積増大が容易) ・グラフェンの層数制御が広い ・高速連続成膜 ・基板前処理・成膜プロセスが一体化でき 高スループット ・コスト低減が可能 	<ul style="list-style-type: none"> ・高温プロセス ・成膜面積に制限 (高温炉のサイズに制限) ・グラフェンの層数制御が狭い ・高速化が難しい(昇温・冷却に時間が大) ・基板前処理(溶液使用)が必要で成膜が 別プロセスとなりスループットが不十分 ・コストが大

が、制限視野回折パターンはいくつかのスポットが確認された。これは、異なる方位を持ったドメインがいくつか存在していることを示唆している。次に、各スポットにおける暗視野透過型電子顕微鏡像をそれぞれ図 16 (c) (d) に示す。どちらの暗視野 TEM 像とも、約 100 nm のドメインが形成されていることが確認できた。なお、このドメインサイズは、ラマン測定から見積もられるドメインサイズとほぼ一致している。

7 プラズマCVD法と熱CVD法によるグラフェン合成の比較

最後にこの研究から得られた成果に基づきプラズマ CVD 法と熱 CVD 法によるグラフェン合成の比較を行った(表 2)。

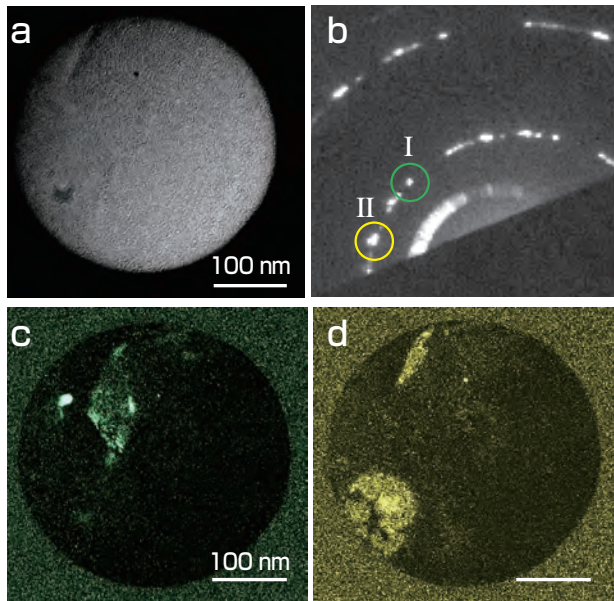


図16 (a) TEM像、(b) 制限視野回折パターン、(c)(d) 暗視野透過型電子顕微鏡像^[15]

Copyright (2015), with permission from Elsevier

8 まとめと将来展望

この論文では産総研で取り組んできたプラズマを援用するグラフェンの高品質かつ高スループットの CVD 合成法確立の試みについて紹介した。プラズマ CVD 法の採用に当たって、He/H₂ プラズマ処理による銅箔基板の高純度化の解明、プラズマ発生部での石英窓からのシリコン不純物混入の抑制等を明らかにした。さらに核形成密度の低減のため極低炭素濃度プラズマ CVD 法を開発し、通電加熱とプラズマ CVD 法の併用による二層グラフェンの選択的合成に成功し、グラフェンのグレインサイズを 10 倍にし、ホール移動度 1000 cm²/Vs まで向上させた。

プラズマ CVD 法と熱 CVD 法との相違点についてこの論文で詳細に触れなかったが、最近我々は熱 CVD 法に比べ、プラズマ CVD 法が成膜速度の短縮、成膜温度の低温化等の観点から優位性を明らかにした^[16]。今後、現在主流の高温熱 CVD 法合成によるグラフェン性能を超える高品質大面积グラフェンプラズマ CVD 高スループット合成の確立に邁進したい。

謝辞

本成果の一部は NEDO 「グラフェン基盤研究開発」(2012 年度～ 2014 年度実施) で得られたものである。

参考文献

- [1] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva and A. A. Firsov: Electric field effect in atomically thin carbon films, *Science*, 306, 666–669 (2004).
- [2] A. Kumar and C. Zhou: The race to replace tin-doped indium oxide: Which material will win?, *ACS Nano*, 4 (1), 11–14 (2010).
- [3] A. K. Geim: Graphene: Status and prospects, *Science*, 324, 1530–1534 (2009).
- [4] K.H. Liao, A. Mittal, S. Bose, C. Leighton, K. A. Mkhoyan and C. W. Macosko: Aqueous only route toward graphene from graphite oxide, *ACS Nano*, 5 (2), 1253–1258 (2011).
- [5] C. Virojanadara, M. Syväjärvi, R. Yakimova, L. I. Johansson, A. A. Zakharov and T. Balasubramanian: Homogeneous large-area graphene layer growth on

- 6H-SiC(0001), *Phys. Rev.*, B 78, 245403-1–245403-6 (2008).
- [6] X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S. K. Banerjee, L. Colombo and R. S. Ruoff: Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils, *Science*, 324, 1312–1314 (2009).
- [7] S. Bae, H. Kim, Y. Lee, X. Xu, J. S. Park, Y. Zheng, J. Balakrishnan, T. Lei, H. R. Kim, Y. I. Song, Y.J. Kim, K. S. Kim, B. Özyilmaz, J.H. Ahn, B. H. Hong and S. Iijima: Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes, *Nature Nanotechnology*, 5, 574–578 (2010).
- [8] J. Kim, M. Ishihara, Y. Koga, K. Tsugawa, M. Hasegawa and S. Iijima: Low-temperature synthesis of large-area graphene-based transparent conductive films using surface wave plasma chemical vapor deposition, *Appl. Phys. Lett.*, 98, 091502-1–091502-3 (2011).
- [9] T. Yamada, M. Ishihara, J. Kim, M. Hasegawa and S. Iijima: A roll-to-roll microwave plasma chemical vapor deposition process for the production of 294 mm width graphene films at low temperature, *Carbon*, 50, 2615–2619 (2012).
- [10] T. Yamada, J. Kim, M. Ishihara and M. Hasegawa: Low-temperature graphene synthesis using microwave plasma CVD, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 46, 063001–063008 (2013).
- [11] T. Yamada, M. Ishihara and M. Hasegawa: Low temperature graphene synthesis from poly(methyl methacrylate) using microwave plasma treatment, *Appl. Phys. Express*, 6, 115102-1–115102-3 (2013).
- [12] Y. Okigawa, K. Tsugawa, T. Yamada, M. Ishihara and M. Hasegawa: Electrical characterization of graphene films synthesized by low-temperature microwave plasma chemical vapor deposition, *Appl. Phys. Lett.*, 103, 153106-1–153106-4 (2013).
- [13] R. Kato, K. Tsugawa, T. Yamada, M. Ishihara and M. Hasegawa: Improvement of multilayer graphene synthesis on copper substrate by microwave plasma process using helium at low temperatures, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 53, 015505-1–015505-6 (2014).
- [14] R. Kato, K. Tsugawa, Y. Okigawa, M. Ishihara, T. Yamada and M. Hasegawa: Bilayer graphene synthesis by plasma treatment of copper foils without using a carbon-containing gas, *Carbon*, 77, 823–828 (2014).
- [15] Y. Okigawa, R. Kato, T. Yamada, M. Ishihara and M. Hasegawa: Electrical properties and domain sizes of graphene films synthesized by microwave plasma treatment under a low carbon concentration, *Carbon*, 82, 60–66 (2015).
- [16] R. Kato, S. Minami, Y. Koga and M. Hasegawa: High growth rate chemical vapor deposition of graphene under low pressure by RF plasma assistance, *Carbon*, 96, 1008–1013 (2016).
- [17] Z. Luo, Y. Lu, D. W. Singer, M. E. Berck, L. A. Somers, B. R. Goldsmith and A. T. C. Johnson: Effect of substrate roughness and feedstock concentration on growth of wafer-scale graphene at atmospheric pressure, *Chem. Mater.*, 23, 1441–1447 (2011).
- [18] G. H. Han, F. Günes, J. J. Bae, E. S. Kim, S. J. Chae, H. -J. Shin, J. Y. Choi, D. Pribat and Y. H. Lee: Influence of copper morphology in forming nucleation seeds for graphene growth, *Nano Lett.*, 11, 4144–4148 (2011).
- [19] M. L. Hartenstein, S. J. Christopher and R. K. Marcus: Evaluation of helium-argon mixed gas plasmas for bulk and depth-resolved analyses by radiofrequency glow discharge atomic emission spectroscopy, *J. Anal. At. Spectrom.*, 14, 1039–1048 (1999).
- [20] P. Sigmund: Theory of sputtering. I. Sputtering yield of amorphous and polycrystalline targets, *Phys. Rev.*, 184, 383–416 (1969).
- [21] D-H. Kim, G-H. Lee, S. Y. Lee and D. H. Kim: Atomic scale simulation of physical sputtering of silicon oxide and silicon nitride thin films, *J. Cryst. Growth*, 286, 71–77 (2006).
- [22] H. Sugai, I. Ghanashev and M. Nagatsu: High-density flat plasma production based on surface waves, *Plasma Sources Sci. Technol.*, 7, 192–205 (1998).
- [23] H. Sugai, I. Ghanashev and K. Mizuno: Transition of electron heating mode in a planar microwave discharge at low pressures, *Appl. Phys. Lett.*, 77 (22), 3523–3525 (2000).
- [24] K. Tsugawa, M. Ishihara, J. Kim, M. Hasegawa and Y. Koga: Large-area and low-temperature nanodiamond coating by microwave plasma chemical vapor deposition, *New Diamond Front. Carbon Technol.*, 16 (6), 337–346 (2006).
- [25] K. Tsugawa, M. Ishihara, J. Kim, Y. Koga and M. Hasegawa: Nanocrystalline diamond film growth on plastic substrates at temperatures below 100 °C from low-temperature plasma, *Phys. Rev.*, B82, 125460-1–125460-8 (2010).
- [26] J. Kim, K. Tsugawa, M. Ishihara, Y. Koga and M. Hasegawa: Large-area surface wave plasmas using microwave multi-slot antennas for nanocrystalline diamond film deposition, *Plasma Sources Sci. Technol.*, 19, 015003-1–015003-5 (2010).
- [27] K. Tsugawa, S. Kawaki, M. Ishihara, J. Kim, Y. Koga, H. Sakakita, H. Koguchi and M. Hasegawa: Nanocrystalline diamond growth in surface-wave plasma, *Diamond & Related Materials*, 20, 833–838 (2011).
- [28] Z. H. Gan, G. Q. Yu, B. K. Tay, C. M. Tan, Z. W. Zhao and Y. Q. Fu: Preparation and characterization of copper oxide thin films deposited by filtered cathodic vacuum arc, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 37 (1), 81–85, (2004).
- [29] J. Ghijsen, L. H. Tjeng, J. van Elp, H. Eskes, J. Westerink, G. A. Sawatzky and M. T. Czyzyk: Electronic structure of Cu₂O and CuO, *Phys. Rev.*, B 38, 11322–11330 (1988).
- [30] C. C. Chusuei, M. A. Brookshier and D. W. Goodman: Correlation of relative X-ray photoelectron spectroscopy shake-up intensity with CuO particle size, *Langmuir*, 15, 2806–2808 (1999).
- [31] B. Balamurugan, B. R. Mehta and S. M. Shivaprasad: Surface-modified CuO layer in size-stabilized single-phase Cu₂O nanoparticles, *Appl. Phys. Lett.*, 79 (19), 3176–3178 (2001).
- [32] M. Yin, C-K. Wu, Y. Lou, C. Burda, J. T. Koberstein, Y. Zhu and S. O'Brien: Copper oxide nanocrystals, *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 9506–9511 (2005).
- [33] S. K. Chawla, N. Sankarraman and J. H. Payer: Diagnostic spectra for XPS analysis of Cu-O-S-H compounds, *J. Electr. Spectrosc. Relat. Phenom.*, 61, 1–18 (1992).
- [34] B. Schnyder, T. Lippert, R. Kötz, A. Wokaun, V-M. Graubner and O. Nuyken: UV-irradiation induced modification of PDMS films investigated by XPS and spectroscopic ellipsometry, *Surf. Sci.*, 532–535, 1067–1071 (2003).
- [35] L-A. O'Hare, A. Hynes and M. R. Alexander: A methodology for curve-fitting of the XPS Si 2p core level from thin siloxane coatings, *Surf. Inter. Analy.*, 39, 926–936 (2007).
- [36] J-H. Lin, H-C. Chiu, Y-R. Lin, T-K. Wen, R. A. Patil, R. S. Devan, C-H. Chen, H-W. Shiu, Y. Liou and Y-R. Ma: Electrical and chemical characteristics of probe-induced two-dimensional SiO_x protrusion layers, *Appl. Phys. Lett.*, 102, 031603-1–031603-5 (2013).
- [37] M. J. Webb, P. Palmgren, P. Pal, O. Karis and H. Grennberg: A simple method to produce almost perfect graphene on

- highly oriented pyrolytic graphite, *Carbon*, 49, 3242–3249 (2011).
- [38] M. Finšgar, J. Kovač and I. Milošev: Surface analysis of 1-hydroxybenzotriazole and benzotriazole adsorbed on Cu by X-ray photoelectron spectroscopy, *J. Electrochem. Soc.*, 157, C52–C60 (2010).
- [39] R. M. Souto, V. Fox, M. M. Laz, M. Pérez and S. González: Some experiments regarding the corrosion inhibition of copper by benzotriazole and potassium ethyl xanthate, *J. Electroanal. Chem.*, 411, 161–165 (1996).
- [40] H. Kinoshita, M. Umeno, M. Tagawa and N. Ohmae: Hyperthermal atomic oxygen beam-induced etching of HOPG (0001) studied by X-ray photoelectron spectroscopy and scanning tunneling microscopy, *Surf. Sci.*, 440, 49–59 (1999).
- [41] T. Terasawa and K. Saiki: Growth of graphene on Cu by plasma enhanced chemical vapor deposition, *Carbon*, 50, 869–874 (2012).
- [42] T-H. Han, Y. Lee, M-R. Choi, S-H. Woo, S-H. Bae, B. H. Hong, J-H. Ahn and T-W. Lee: Extremely efficient flexible organic light-emitting diodes with modified graphene anode, *Nat. Photon.*, 6, 105–110 (2012).
- [43] T. Kobayashi, M. Bando, N. Kimura, K. Shimizu, K. Kadono, N. Umezu, K. Miyahara, S. Hayazaki, S. Nagai, Y. Mizuguchi, Y. Murakami and D. Hobara: Production of a 100-m-long high-quality graphene transparent conductive film by roll-to-roll chemical vapor deposition and transfer process, *Appl. Phys. Lett.*, 102, 023112-1–023112-4 (2013).
- [44] L. J. van der Pauw: A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape, *Philips Res. Repts.*, 13, 1–9 (1958).
- [45] J. Robertson: Diamond-like amorphous carbon, *Mater. Sci. Eng.*, R37, 129–281 (2002).
- [46] L. G. Cançado, A. Reina, J. Kong and M. S. Dresselhaus: Geometrical approach for the study of G' band in the Raman spectrum of monolayer graphene, bilayer graphene, and bulk graphite, *Physical Review*, B77, 245408-1–245408-9 (2008).
- [47] A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth and A. K. Geim: Raman spectrum of graphene and graphene layers, *Phys Rev Lett.*, 97, 187401-1–187401-4 (2006).
- [48] L. Liu, H. Zhou, R. Cheng, W. J. Yu, Y. Liu, Y. Chen, J. Shaw, X. Zhong, Y. Huang and X. Duan: High-yield chemical vapor deposition growth of high-quality large-area AB-stacked bilayer graphene, *ACS Nano.*, 6, 8241–8249 (2012).
- [49] R. R. Nair, P. Blake, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, T. J. Booth, T. Stauber, N. M. R. Peres and A. K. Geim: Fine structure constant defines visual transparency of graphene, *Science*, 320, 1308 (2008).
- [50] W. Liu, S. Kraemer, D. Sarker, H. Li, P. M. Ajayan and K. Banerjee: Controllable and rapid synthesis of high-quality and large-area Bernal stacked bilayer graphene using chemical vapor deposition, *Chem. Mater.*, 26, 907–915 (2014).
- [51] L. G. Cançado, K. Takai, T. Enoki, M. Endo, Y. A. Kim, H. Mizusaki, A. Jorio, L. N. Coelho, R. M.-Paniago and M. A. Pimenta: General equation for the determination of the crystallite size L_a of nanographite by Raman spectroscopy, *Appl. Phys. Lett.*, 88, 163106-1–163106-3 (2006).

執筆略歴

長谷川 雅考 (はせがわ まさたか)

1990年京都大学大学院工学研究科博士後期課程修了、同年工業技術院電子技術総合研究所。現在産総研ナノ材料研究部門炭素系薄膜材料グループ・研究グループ長。2011年～技術研究組合単層CNT融合新材料研究開発機構グラフェン事業部プロジェクト本部長。ダイヤモンド半導体の電気伝導性制御、単結晶ダイヤモンドのCVD成長、ナノ結晶ダイヤモンド薄膜のCVD合成、グラフェンのCVD合成の研究開発に従事。この論文では、研究課題全体のとりまとめ、グラフェン用プラズマCVD装置および合成手法の開発を担当。

津川 和夫 (つがわ かずお)

1992年早稲田大学理工学部電子通信学科卒業、1998年早稲田大学大学院理工学研究科電子・情報通信学専攻博士中退。同年～2000年早稲田大学理工学部助手。2000年～2003年(財)ファインセラミックスセンターFCT研究本部研究員、2003年～2011年産総研新炭素系材料開発研究センター・ナノカーボン研究センター・ナノチューブ応用研究センター特別研究員・テクニカルスタッフ、2011年～2013年技術研究組合単層CNT融合新材料研究開発機構グラフェン事業部研究員。2010年～2013年早稲田大学理工学術院非常勤講師。2013年～現在コーンズテクノロジー株式会社ダイア成膜装置部アプリケーションマネジャー。博士(工学)。この論文では、CVDによるグラフェンの合成、評価等を担当。

加藤 隆一 (かとう りゅういち)

2008年筑波大学第三学群工学基礎学類卒業、2011年筑波大学大学院数理解析科学研究所物理・分子工学主専攻博士前期課程中退。2016年筑波大学大学院数理解析科学研究所物理・分子工学博士後期課程在学中、2011年～技術研究組合単層CNT融合新材料研究開発機構グラフェン事業部研究員、現在に至る。この論文では、ヘリウムを用いたグラフェン用銅基材のプラズマ前処理技術の開発および低炭素源濃度を用いた2層グラフェンの合成、解析等を担当。

古賀 義紀 (こが よしのり)

1969年早稲田大学理工学部応用化学科卒業、1974年早稲田大学大学院理工学研究科応用化学専攻博士中退。同年工業技術院東京工業試験所入所、同年博士(理学)。1989年～1990年化学技術研究所企画室長補佐、高分子解析課長。1993年～物質工学工業技術研究所分子計測研究室長、レーザー反応研究室長。2001年～2008年産総研新炭素材料開発センター副センター長。2010年～2014年日本大学理工学研究科大学院非常勤講師、2015年～三重大学大学院工学研究科非常勤講師。2011年～技術研究組合単層CNT融合新材料研究開発機構グラフェン事業部、研究員現在に至る。この論文では、プラズマ分析および2層グラフェン解析等を担当。

石原 正統 (いしはら まさとう)

1991年東京理科大学理工学部工業化学科卒業。1993年日鉱金属(株)倉見工場研究部研究員(現:JX日鉱日石金属)。1997年東京理科大学大学院基礎工学研究科材料工学専攻博士後期課程修了、博士(工学)。1997年科学技術振興事業団科学技術特別研究員。2000年工業技術院物質工学工業技術研究所入所。2001年産総研新炭素系材料開発研究センター研究員。2015年ナノ材料研究部門炭素系薄膜材料グループ主任研究員として現在に至る。この論文では、湿式法による基板前処理、透明基材へのグラフェンの転写と透明導電フィルムとしての用途開発等を担当。

山田 貴壽 (やまだ たかとし)

1996年東海大学工学部電子工学科卒業。1998年東海大学大学院工学研究科電子工学専攻博士前期過程終了、同年青山学院大学理工学部助手。2003年東北大学多元物質化学研究所助手。2004年産

総研入所。現在ナノ材料研究部門炭素系薄膜材料グループ主任研究員。この論文では、プラズマ CVD グラフェンの不純物分析解析と電気特性評価担当。

沖川 侑揮 (おきがわ ゆうき)

2007 年名古屋大学工学部電気電子・情報工学科卒業。2012 年名古屋大学大学院工学研究科博士後期課程量子工学専攻修了。博士(工学)。同年産総研ナノチューブ応用研究センター入所。現在ナノ材料研究部門炭素系薄膜材料グループ主任研究員。この論文での主な寄与は、グラフェンを用いたデバイスの作製およびデバイスの電気伝導特性評価、結晶性評価を担当。

査読者との議論

議論1 全体について

コメント (阿部 修治: 武蔵野大学)

この論文は、著者らの開発したグラフェンのプラズマ CVD 合成技術について、そのプロセスを詳細に実験的に検討した上で、さまざまな独自の工夫により高品質のグラフェン合成が可能であることを実証的に論じており、説得力があります。

コメント (羽鳥 浩章: 産業技術総合研究所)

グラフェンの高品質高速大面積合成を可能とする技術は、その応用分野として大きく期待されている透明電極の実用化に向けて鍵となるものであり、その技術開発の過程を構成学的に論じることは極めて興味深いことと考えます。この論文は、プラズマ CVD によるグラフェン透明導電膜の高品質・高スループット合成技術の確立に向けた研究開発の経緯を示したものとして、意義のある論文であると思います。

議論2 工業生産への展開について

質問・コメント (阿部 修治)

「極低炭素濃度プラズマ CVD」においては、含炭素ガスをまったく使っておらず、銅箔中の不純物炭素や、反応容器内の環境から供給

される炭素がグラフェンの原料ということになりますが、いずれも工学的に制御できないファクターです。確かに結晶サイズが向上し、プラズマ処理時間も短くなっていますが、工業生産への展開は見通せるのでしょうか？

回答 (長谷川 雅考)

極低炭素濃度での核形成サイトの減少による結晶サイズの改善が明らかにされたことから、工業生産において、生産プロセスでの不純物モニターが重要であること、さらに核形成サイト数を減少させて良質のグラフェンを成膜することが今後の工業プロセスにおいて極めて重要なことが明確になりました。したがって、過剰炭素源の供給はグラフェンの品質を落とす原因となるため、工業生産の展開では、反応容器等からの不純物モニターが必要になると考えられます。現在、A4 サイズのベンチスケールであるため、さらに大型連続成膜化に向けて最適濃度炭素源の連続供給が必要になると考えられます。

議論3 目標の達成に向けた技術選択について

質問・コメント (羽鳥 浩章)

この論文では、不純物混入の解決、グラフェン核形成密度の低減による品質向上、二層グラフェンの選択的合成の開発という各要素技術に関して、それぞれの開発の背景、シナリオ、シナリオに基づく開発結果がまとめられており、最終的には大面積グラフェン透明導電フィルム合成の成功に至る過程が示されています。一方で、グラフェン透明電極の実用化という最終目標の達成に向けた技術選択という観点では、この論文でも一部述べられている熱 CVD 法との相違点等、競合技術との対比も含めて議論すると、著者らが面積グラフェン透明導電フィルム開発の成功に至った全体シナリオが読者に理解されやすくなるかと思えます。

回答 (長谷川 雅考)

プラズマ CVD 法の高スループットによる優位性が理解されるよう、この論文の 7 章に、プラズマ CVD と従来の熱 CVD 法との比較の表を作成し、挿入いたしました。

放射性セシウム汚染灰除染技術

— ナノ粒子の吸着材としての活用と実用化アプローチ —

川本 徹^{1*}、田中 寿¹、伯田 幸也¹、高橋 顕¹、Durga PARAJULI¹、
南 公隆¹、保高 徹生²、内田 達也¹

2011年の東日本大震災に伴う、東京電力福島第一原子力発電所からの放射性物質漏えい事故に伴い、産総研では除染技術の研究開発を進めた。その課題の緊急性から、研究開発は極めて短期間に達成することが求められた。例として、プルシアンブルー (PB) ナノ粒子を利用した汚染焼却灰の除染技術を挙げ、その推進方法を紹介する。PBナノ粒子の構造制御による放射性セシウム吸着材としての最適化、材料を粒状体等製品として利用できる形にする成型、汚染灰からの放射性セシウムの抽出法等、技術全体を一貫して開発した。この全体的な開発の短期的な実現は、材料研究者、計算科学研究者、地質研究者等に加え、各企業との一体的な連携により達成できた。

キーワード: プルシアンブルー、ナノ粒子、放射性セシウム、除染、焼却灰

Technology for radioactive cesium decontamination from ash

– Utilization of nanoparticles as adsorbent and approach to application –

Tohru KAWAMOTO^{1*}, Hisashi TANAKA¹, Yukiya HAKUTA¹, Akira TAKAHASHI¹, Durga PARAJULI¹,
Kimitaka MINAMI¹, Tetsuo YASUTAKA² and Tatsuya UCHIDA¹

The accident at the Fukushima Daiichi Nuclear Power Station in 2011 spurred rapid research and development at AIST for a radioactive cesium decontamination system. In this paper, we introduce the development of an ash-decontamination technology that uses Prussian blue (PB) nanoparticles. We developed all aspects of the system using a combination of fundamental technologies, which included optimization of PB nanoparticle structure for use as cesium adsorbents, composite fabrication, e.g. granules for utilization as adsorbents, and extraction of radioactive cesium from the contaminated ash. All aspects of development were achieved within a short period of time through close collaboration among researchers from materials science, computational science, and geology. Collaboration with private companies was also effective.

Keywords: Prussian blue, nanoparticle, radioactive cesium, decontamination, ash

1 背景: 放射能漏えい事故と産総研の取り組み

2011年3月11日に起こった大地震は巨大な津波を発生させた。その津波は東京電力福島第一原子力発電所を襲い、電源喪失を引き起こした。その結果、原子炉の冷却に問題が発生し、放射性物質の漏えい事故につながった。漏えいした主たる放射性物質は比較的低温で揮発するもので、例えば、ヨウ素-131の放出量が 1.6×10^{17} Bq、セシウム-137が 1.5×10^{17} Bqと推定されている^[1]。放出された放射性物質の中でも、ヨウ素とセシウムは常温では塩等の化合物として存在するため、地上に降り注ぎ、土壌を汚染し、水に溶出し、河川や海等の環境水を汚染した。中でもセシウム-134、セシウム-137は半減期がそれぞれ約2年、30年と長く、約8日のヨウ素と比べ、その影響が長

期にわたって残る。日本政府はこの放射性セシウムによる環境汚染の除去、いわゆる除染を喫緊の課題と位置づけ、研究開発に注力することになった。

産総研でも除染に関するさまざまな取り組みが行われた。それらは、プルシアンブルー (PB) ナノ粒子を用いた汚染水、土壌や焼却灰等の除染技術の開発^{[2]-[6]}、環境水中放射性物質の超微量分析用濃縮装置の開発^{[7][8]}、玄米の汚染評価に関する標準物質の開発^[9]、環境中の放射性セシウムの動態評価^{[10][11]}、除染に必要な費用試算^[12]等極めて多岐にわたる。中でも我々は、高い放射性セシウム吸着能を有するPBナノ粒子を利用した除染技術、計測技術の開発に注力した。

除染技術は極めて喫緊のテーマであり、通常の研究開

1 産業技術総合研究所 ナノ材料研究部門 〒305-8565 つくば市東 1-1-1 中央第5、2 産業技術総合研究所 地圏資源環境研究部門 〒305-8567 つくば市東 1-1-1 中央第7

1. Nanomaterials Research Institute, AIST Tsukuba Central 5, 1-1-1 Higashi, Tsukuba 305-8565, Japan * E-mail: tohru.kawamoto@aist.go.jp, 2. Research Institute for Geo-Resources and Environment, AIST Tsukuba Central 7, 1-1-1 Higashi, Tsukuba 305-8567, Japan

Original manuscript received March 29, 2016, Revisions received May 16, 2016, Accepted June 6, 2016

発スケジュールに比べて極めて速いスピードで研究開発を進めていった。我々のコア材料はPB ナノ粒子であり、材料科学の立場からの研究開発が主体である一方、除染技術の実用化には、化学工学、地質工学、農業に関する知見等、多様な専門性の結集が必要であった。また、産総研は研究機関であり、最終的に事業を実施することはできない。よって、どこかの時点で開発された技術を企業に橋渡しし、企業に実施してもらう必要がある。さらには、政府、自治体との調整、特に実証試験等を実施する現地との調整等が必要となる。

この論文では、特にPB ナノ粒子を用いた焼却灰除染技術を例にとり、その研究開発内容を第2章で、その技術開発を進めるにあたり設定した戦略とマネジメントについて第3章で紹介する。

2 焼却灰除染技術の開発

2.1 技術的背景

この技術のコア技術となる、放射性セシウム吸着材には金属ヘキサシアノ錯体 (MHCF、別名プルシアンブルー型錯体) ナノ粒子を利用している。MHCFは $A_xM[Fe(CN)_6]_{1-x} \cdot zH_2O$ であらわすことのできる多孔性配位高分子である。ここでAはアルカリ金属等の陽イオン、Mは遷移金属イオンを示す。M=Feの場合がPBと呼ばれる顔料である。PBは18世紀初めに合成された人工顔料で、その後ゴッホや葛飾北斎にも利用され、現在でも顔料として利用されている。また、金属種 (A,M)、および組成 (x,y,z) は広い範囲で制御が可能である。結晶構造は図1に示す通りで、金属原子間をシア

ノ基が架橋したジャングルジム状の構造を取り、内部に空孔ネットワークを有する。陽イオンAは、この空孔ネットワークを出入りする。特に、セシウムイオンを選択的に吸着することが知られている^[13]。

PBの放射性セシウム吸着能に関する最古の報告は1950年になされている^[14]。その後、PBのみならず、さまざまなMHCFの放射性セシウム吸着能が検討され、利用されてきた^{[13][15][17]}。例えば、1960年代にはアメリカで核開発を行っていたハンフォードにおいて、汚染水からの放射性セシウム除染に利用されており^[18]、最近では、2011年の原発事故の際に最初に投入された汚染水除染装置の一つであるアレバの装置では、ニッケルヘキサシアノ鉄錯体 (NiHCF) が利用されている^{[19][20]}。

産総研でのPBの研究の概要を図2に示す。産総研で

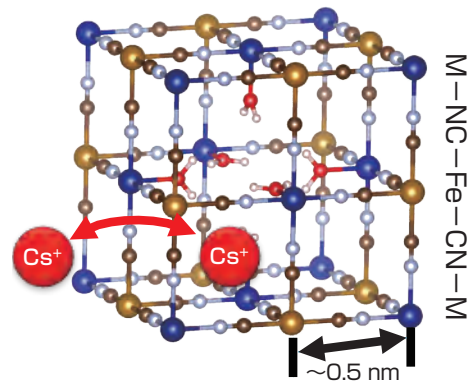


図1 ヘキサシアノ金属錯体 $A_xM[Fe(CN)_6]_{1-x} \cdot zH_2O$ の結晶構造 A、Mはそれぞれ陽イオン、Fe、Cu、Co等の遷移金属イオンを示す。図中赤原子は H_2O 分子中酸素を示す。

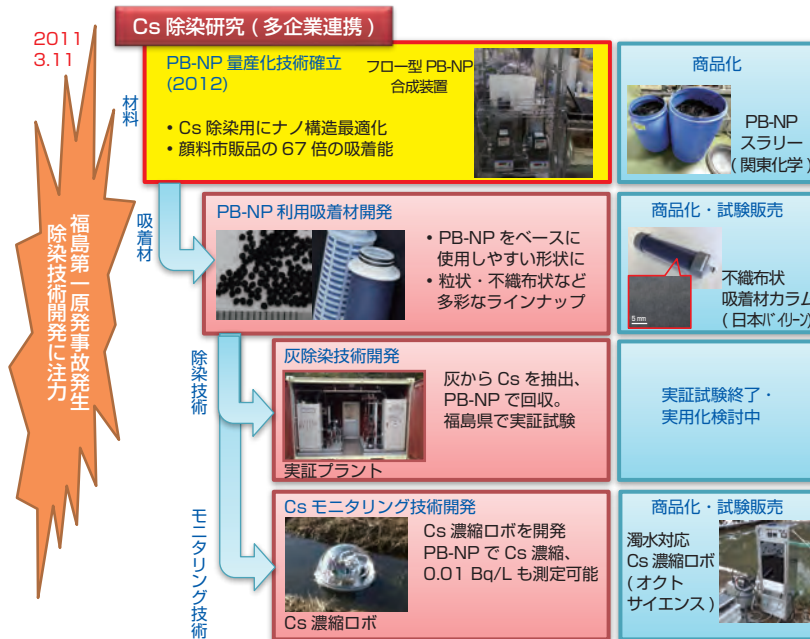


図2 産総研におけるPBナノ粒子を利用した放射性セシウム除染技術開発の経緯 PBはプルシアンブルー、PB-NPはPBナノ粒子をあらわす。

は、PB型錯体のナノ粒子の開発を2005年ごろから山形大学と共同で進めてきており^{[21][22]}、特にエレクトロクロミック素子開発に注力してきた^{[23][26]}。さらに、福島での事故の前から放射性セシウムを電気化学的に吸脱着し、濃縮するシステムの研究開発を行ってきた^{[27][29]}。これらの技術的蓄積を行ってきた中で、福島での事故が発生、その除染の研究開発に貢献すべく、研究の中心を大きくシフトさせた。特に、PBナノ粒子を根幹にした吸着材開発と^{[30][34]}、その吸着材を生かした除染技術の開発^{[35][38]}を両輪として研究開発を進めた。

2.2 焼却灰除染技術の概要

我々が特に注力した技術開発の一つに植物系汚染物の減容化技術がある^{[31][6]}。焼却灰除染技術はこの技術の一部である。この技術の概要を図3に示す。植物系放射性セシウム汚染物は、森林除染等から大量に排出されると想定されていた。また、このような可燃性の汚染物を放置しておくで発酵等により加熱、発火する恐れもあり、適切な焼却処理が必要と考えられる。しかし、焼却灰からは水との接触により放射性セシウムが溶出する場合があります^{[39][40]}、通常の産業廃棄物と同様の処分は難しい。これらのことから、汚染物を焼却後、その灰を洗浄し、放射性セシウムを抽出した上で吸着材で回収することで、大半の放射性セシウムを吸着材内に封じ込め、その体積を灰の1/500～1/3,000、焼却前の1/25,000～1/300,000程度まで減容することが可能となる。

この考えに基づいた除染技術が多数の機関により検討された^{[41][44]}。その中で、我々の技術の特徴は、独自に開発したPBナノ粒子の高い放射性セシウム吸着能である。しかし、ナノ粒子の粉末や分散液をそのまま除染の現場で使用することは現実的ではなく、吸着材への成型や、それ

を使用するプラントの設計等、多段階での研究開発が必要となる。材料から吸着材成型、プラントの設計および実証試験の流れを図4に示した。我々は、PBナノ粒子をベースに材料からプラント化までを一体開発することにより、ナノ材料の機能を最大限に発揮、セシウム除染に貢献することを目指した。なお、この材料からプラント化までの開発は、原子スケール～nm～μm～mという異なる長さスケールでの開発も意味することは重要である。つまり、材料開発は原子組成等の制御が必要であり、プラント化はmスケールでの開発となる。このように、材料からプラント化の一体開発は、異なる長さスケールでの開発技術も必要となる。以下この、図4に示した各段階の研究開発について、順に紹介する。

2.2.1 放射性セシウム吸着材用PBナノ粒子の開発

この技術の根幹となる材料が放射性セシウムを選択的かつ高効率に吸着するPBナノ粒子である。PBはもともと微粒子になりやすい物質であるが、粒径に加え、組成も最適化を行うことにより、そのセシウム吸着率が向上することを見いだした^{[30][32]}。我々が使用したPBナノ粒子の粒径等の概要を市販品のプルシアンブルーである紺青（大日精化製905）との比較をあわせて表1に示す^[30]。ポイントは組成の最適化と、粒径の制御である。プルシアンブルーの組成は一般的には $A_xFe[Fe(CN)_6]_{1-x}$ で書くことができる。プルシアンブルーはその構造の中に $[Fe(CN)_6]$ の欠陥や、アルカリイオン等の陽イオンを導入することができる。組成式におけるxが $[Fe(CN)_6]$ の欠陥量を、yが陽イオン導入量をあらわしている。プルシアンブルーは Fe^{2+} イオン水溶液と、 $[Fe(CN)_6]^{3-}$ イオン水溶液を混合することで得られるが、その際の比率や、カウンターイオンの種類、イオンの価数等を適切に選択することにより、組成の制御が可能

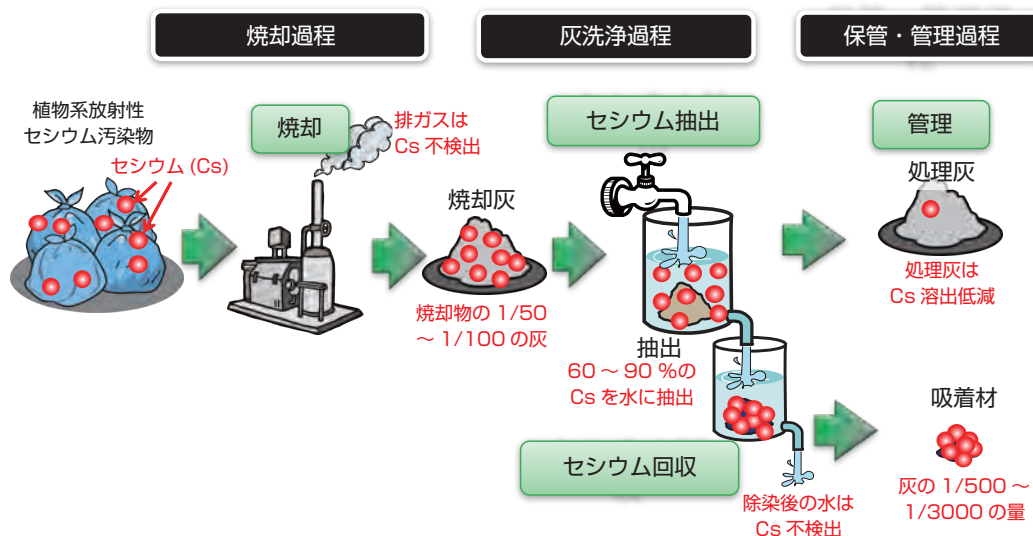


図3 PBナノ粒子による植物系汚染物および焼却灰の減容化概要^[6]

表1 プルシアンブルーナノ粒子の概要^[30]

名称	ナノ粒子 (11 μm)	ナノ粒子 (60 μm)	PB 市販品
組成	Fe [Fe(CN) ₆] _{0.75}		(NH ₄) _{0.64} Fe[Fe(CN) ₆] _{0.91}
一次粒子径	8.8 nm		36 nm
二次粒子径	11 μm	60 μm	9 μm

である。我々は、その組成によって大きく吸着容量が変化することを見いだした^[45]。

さらに、吸着速度を高めるため、ナノ粒子化を施した。我々のナノ粒子の粒径は8～20 nm程度である(図5(a))。ナノ粒子の一次粒径も基本的には合成法に依存する。例えば、急速に混合することで粒子径を小さくすることが可能である。プルシアンブルー類似体である銅置換プルシアンブルー型錯体では、その合成にマイクロミキサーを使い、粒径を小さくすることにより、従来品に比して、7.7倍の吸着速度向上を実現した^[33]。また、混合時の温度やイオンの価

数等の制御によってもある程度の粒径制御が可能である。

さらに例えば粉末においては、二次粒子径も吸着速度に影響を与える。粉末粒子内における放射性セシウムの拡散係数は液体中に比べると遅く、二次粒子径を小さくすることで吸着速度を速めることができる。例えばプルシアンブルーナノ粒子懸濁液を乾燥させることで粉末化できるが、その乾燥法を適切に選択し、小さな二次粒子径を実現することは肝要である。

図5(b)に焼却灰の洗浄水にPBナノ粒子等、各種セシウム吸着材粉末を添加した際のセシウム吸着率の液固比

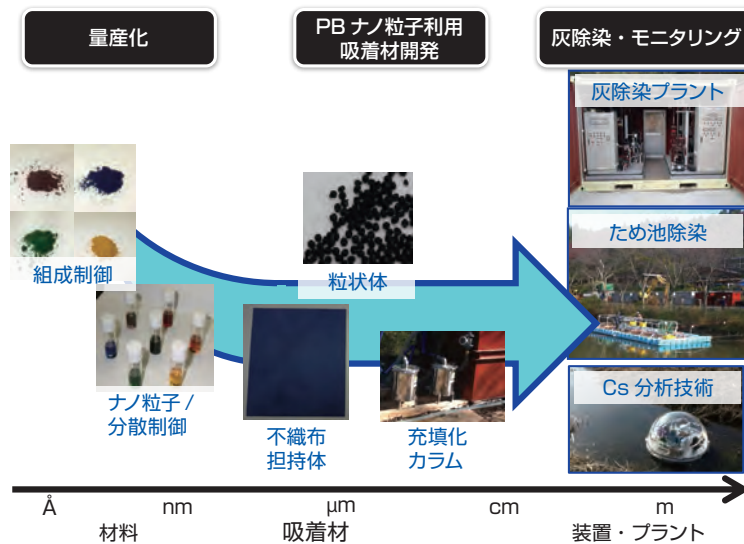


図4 産総研におけるPBナノ粒子を利用した除染関連技術開発のスケールごとの技術開発内容

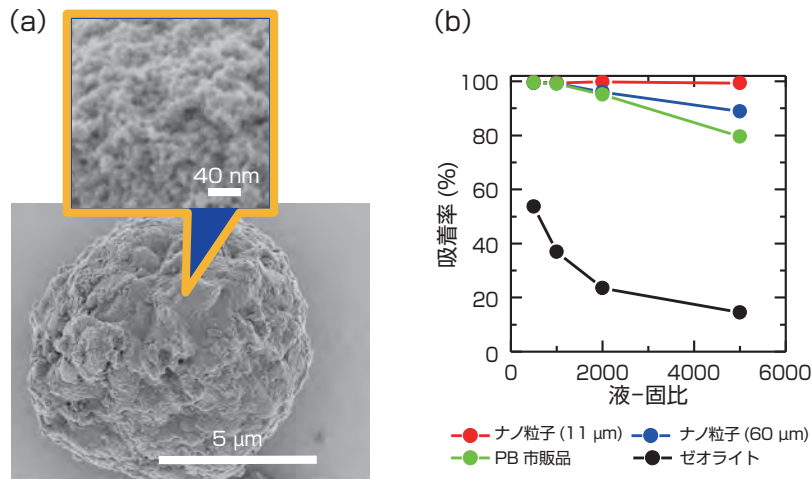


図5 (a) PB ナノ粒子粉末の電子顕微鏡像。(b) 焼却灰洗浄水に各種セシウム吸着材を添加した際の吸着率の液-固比依存性^{[31][30]}。

依存性を示す。我々のPBナノ粒子を利用した場合、液固比5,000、すなわち200 ppmの添加量でもほぼ100%の吸着率を示す。一方、市販のPBでは約80%、セシウム吸着材としてしばしば利用されるゼオライトでは20%以下の吸着率にとどまった。市販PBとの吸着率の差は粒径とともに組成が異なることが理由であり、また、ゼオライトの吸着率が大きく劣る理由は、灰洗浄水は高い塩濃度となっており、セシウム選択性が弱いゼオライトでは吸着率が低下するためである。

2.2.2 PBナノ粒子の量産化と利用吸着材の開発

開発したPBナノ粒子の量産化は関東化学株式会社との共同研究によって進められた。基本的なスタンスとしては、産総研が放射性セシウム吸着材として適当な組成、構造を決定する。さらに、製造法について、必要なスケールアップが可能な手法の中で検討し、技術移転した。さらに、関東化学はそれを量産化すべく、製造法のブラッシュアップを行うことで、量産化に至った。

高いセシウム吸着能を発揮するPBナノ粒子の開発には成功したが、通常この材料は粉末もしくはスラリーの形態である。灰洗浄水からの放射性セシウム除去は、先の実験のように、粉末を洗浄水に添加後、固液分離を行うことが考えられる^[46]。しかし、粉末添加による手法は、放射性物質を濃縮する方法としては安全上の懸念があるとの意見もある。特に、装置故障等のため、高濃度に放射性セシウムを濃縮した吸着粉末を人が扱うことが避けられない状況になった際のリスクを懸念する声が多い。このような意見を受け、我々は企業と連携し、カラム等、吸着材が容器に閉じ込められた形式で放射性セシウムを吸着する方法の開発を進めた。カラムであれば、仮に閉塞等が発生した場合であっても、そのカラムだけを交換すればよく、吸着材を直接取り扱う必要はなくなるためである。

まず我々独自に綿布に担持した吸着材を開発し、十分な吸着特性を確認した^[47]。さらに、関東化学株式会社、株式会社日本バイリーンとの連携の下、粒状体^{[34][36]}と、不織布担持体^{[38][48]}の2種類を開発した(図6)。粒状体は80%のPBナノ粒子を含有し、高い吸着容量を有することが特徴である。不織布担持体は接触面積が広く、高速吸着が可能である。これらの技術は、この論文にて紹介する灰除染に加え、ため池における放射性物質対策、環境水中の放射性セシウム分析用濃縮技術等にも活用されている。また、これらの開発には、性能シミュレーション等、計算科学的なアプローチも活用している^[49]。

2.2.3 焼却灰の減容化システムの開発

この技術を利用し、灰洗浄システムの構築を目指した。我々の目標は、除染作業から排出される汚染物の減容で

ある。これらの汚染物は新たに設置される仮設焼却炉において、集中的に焼却する計画であった^[50]。また、灰洗浄装置が設置される場合、この装置および処理後の汚染物の保管まで、すべて施設は新規に建設される。これらの状況に鑑み、我々は最も効率的な廃棄物の減容を検討すべく、焼却から灰洗浄、放射性セシウムの吸着材による回収、そして使用後吸着材の保管方法までを一体化して検討を進めた。

焼却炉にはバイオマスボイラーを活用し、放射性セシウムを確実に排気ガスから除去するとともに、その挙動を明らかにするためボイラー後部にサイクロン、バグフィルター、ヘパフィルターと三段の排ガス処理装置を設けた。また、焼却時に塩化カルシウムを添加することにより、後段の洗浄時の放射性セシウム抽出率を向上できることを確認した。特に、炉床から回収される「主灰」は、煙道から回収される「飛灰」と異なり、従来は水洗による放射性セシウムの抽出は困難と考えられていたにもかかわらず、実際は60%等の高い抽出率を達成できることが分かった^[6]。

灰洗浄部では、特に使用水量の低減の検討を行った。除染活動の遂行においては、福島第一原発の内部で処理後の汚染水の扱い(滞留)が深刻な課題になっていることや、環境水が汚染されれば、直接飲用水や農業用水に影響が生じる等の理由から、汚染水の処理に慎重な意見が多い。そのため、使用水量を極力低減できることが重要となる。仮に汚染水を適切に処理しても放流することが許可されなかった場合、水量が少量であれば、蒸発乾固等、排水が発生しない方策がとりうるためである。具体的な灰洗浄・吸着回収を行うプラントの模式図を図7に示す。特に留意した点は、①灰投入時に適切に少量の水と混練するため振動造粒機を転用、②灰の脱水時の固液比を増やすことで閉塞を回避、③使用後の水を再利用、の三点である。①が必要となるのは、灰の性状によっては極めて疎水的で

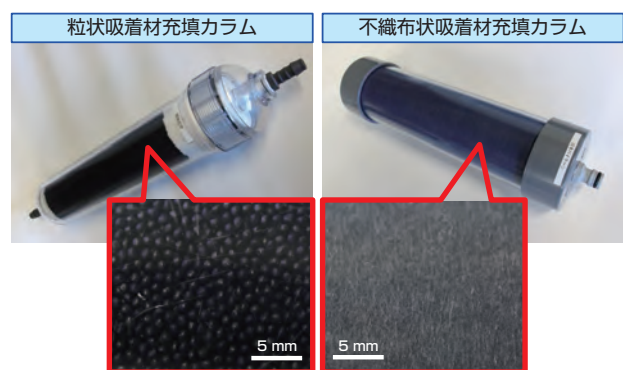


図6 PBナノ粒子を含有する放射性セシウム吸着材
左図：関東化学製粒状吸着材。右図：日本バイリーン製不織布担持吸着材。

あり、単なる攪拌等では水と灰が全く混ざらず、洗浄が進まないことがあるためである。振動造粒機は通常のゴミ焼却場において焼却灰を最終処分場に搬入する際に必要な造粒作業を行う装置であり、少量の水を添加することで水と灰を混練、造粒できる。この装置を転用することで、極めて効率的に水と灰を混合できた。さらに、塊状になった灰も効率的に破碎できるため、洗浄も効率的に進む。②については、比較的安価な固液分離装置としてフィルタープレス法を採用すると共に、循環型流路を設けることで、脱水部の固液比を向上させ、閉塞を回避した。③については、放射性セシウム以外の有害物質を除去するため、凝集沈殿槽を設置することで、水の再利用を可能とした。

水に抽出した放射性セシウム回収には、前述のPBナノ粒子を利用した粒状または不織布担持の吸着材を利用した。おおむね想定通りに吸着が達成されることを実証する

と共に、その吸着挙動をカラム外部に設置した線量モニターにより推測できることを明らかとした。

この技術を使用した際の廃棄物の減容効果を図8に示す。例えば1,800 Bq/kgの放射性セシウムに汚染された1トンの可燃物を処理した場合、通常廃棄に準じた処理で良いもの、管理型処分場での処分が必要なもの、中間貯蔵施設で管理される廃棄物はそれぞれ7.8 kg、6.0 kg、4.4 gとなり、極めて大きな減容効果が期待できることが分かった^[6]。

2.2.4 廃棄物の保管・処分の検討

この技術の実用化に関し、最後に残される大きな課題は廃棄物の保管方法である。この手法で排出される廃棄物のうち主たるものは、洗浄後焼却灰、洗浄後排水、吸着後吸着材である。洗浄後焼却灰については、放射性セシウム濃度が8,000 Bq/kg、100,000 Bq/kgの基準ごとに廃棄基準が決められている。この技術で排出される洗浄灰

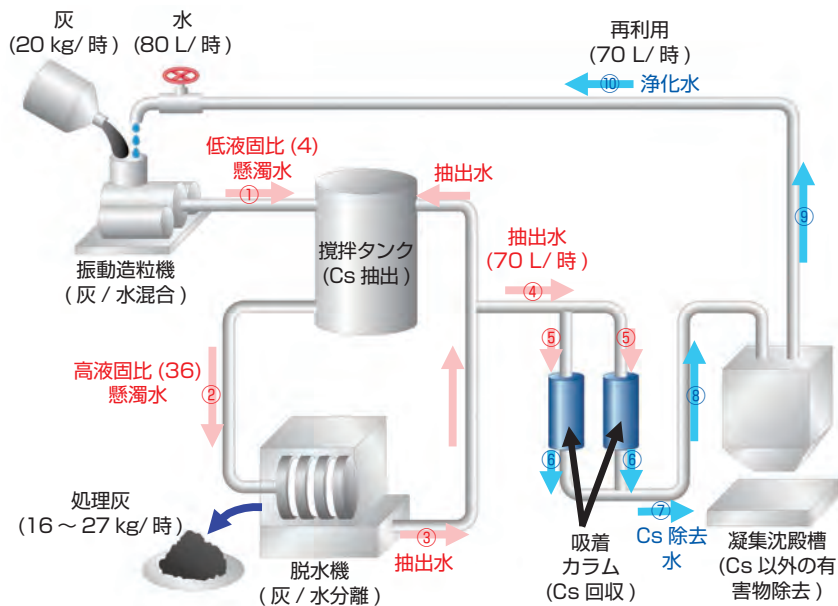


図7 灰洗浄・回収プラントの模式図^[6]

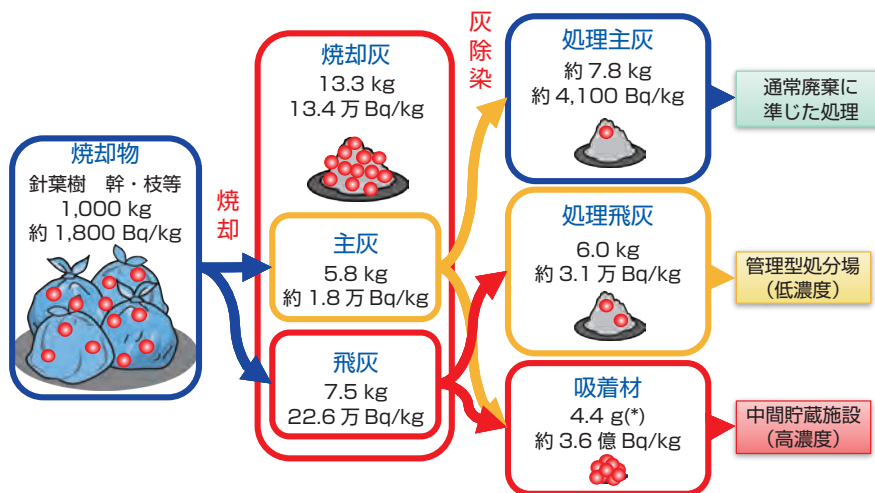


図8 本焼却灰処理技術を使用した際の減容効果の一例^[6]

表 2 灰除染技術開発の研究内容と技術展開の方策
橋渡し戦略は①特許化+技術移転、②技術を公開、③企業による実施、④従来技術活用をあらわす。

開発する要素技術		技術展開方法				試験内容	
		研究開発時の 技術導入法	橋渡し戦略				ラボ実験
①	②		③	④			
焼却		購入		○		○	既存知見の応用 20 kg/時バイオマス ボイラー導入
灰洗浄によるセシウム抽出		所内連携+ 外部人材招聘		○		○	既存知見の応用 塊状灰の処理、 温度・濃度等条件最適化 使用水量低減
吸着材による セシウム回収	材料	独自技術 +大学・研究機関連携	○				PB-NP の構造・ 組成最適化 量産化 (企業への技術移転)
	吸着材成型	企業連携 +企業独自開発				○	粒状体・不織布 担持体開発 量産化
	吸着材 現場管理	独自技術 +企業連携		○			吸着状態および 溶出管理 大型化
現場管理(安全含む)		企業連携 +産総研フォロー				○	- 地元合意、現地施工・ 運営管理
廃棄物管理	灰・排水	一般技術		○		○	- 法律に従った処理
	吸着材	独自技術 +企業連携	○	○			二種類の保管法を 検討、提案

についてはこれらを満たして廃棄もしくは保管することが十分に可能である。洗浄水については、放射性セシウムは吸着材により十分に除去できるため、その後に通常の排水処理を行うことにより、排水基準を満たし放流することができる。また、地元自治体の懸念等により、放流が難しい場合であっても、水の再利用により使用量を最小化し、蒸発乾固することも可能である。

吸着後の吸着材は通常保管状態で十分に安定と考えているが、放射性物質を吸着するため、極めて長期間の保管が求められるため、保管時の安全性をより高める要請がある可能性もある。そのため、使用した吸着材を酸化処理し、より安定な状態で保管する方法も検討した。しかし、PB ナノ粒子の酸化反応は多大な酸加熱を伴う。一方、セシウムは 600 °C 以上では揮発し、再放出する可能性もあるため、500 °C 以下で安定的に酸化する方法が求められる。そこで、過熱水蒸気を利用したマイルドな状態での酸化法を確立した。この方法を用いることで、セシウムの再揮発を極めて少量に抑えながら、吸着材を酸化安定化することに成功した^[51]。

3 灰除染技術の開発体制確立

前述の通り、我々は、焼却方法、焼却灰からの放射性セシウム抽出、吸着材によるその回収、廃棄物の保管方法の確立までを一貫して開発を進めた。さらに、ラボ試験のみにとどまらず、現地でのミゼットプラントによる実証試験を実現した。これにより、短期間での実用化にめどをつけることが可能となった。当初、この研究の立ち上げ時は、材料科学を専門とした研究者が中心的役割を担った。さら

に産総研内の化学工学、地盤工学等を専門とする研究者が加わり、研究体制の骨格が完成した。しかし、産総研研究者だけですべてを構築することは不可能であり、効率的ではない。例えば焼却技術や、プラント設計、現場運用等はもちろん、短期での量産化が可能な吸着材の設計等も、研究機関である産総研が事業化時に自身で実施することはできないため、企業との連携が必須となる。

これらのことから、我々は、事業化時の形態をできるだけ明確にイメージし、その実現に向けた要素技術の抽出、それらの要素技術の実現方法に関し戦略を策定していった。ここで重要なことは、それぞれの技術において、「誰が」「いつ」研究開発を開発し、「誰が」「いつ」事業を実施するのか、ということである。産総研は研究機関であり、事業の実施はできない。よって、事業実施は基本的には企業が行うこととなる。そのため、どこかの時点で企業への橋渡しを想定しながら研究開発計画を立てる必要がある。研究開発の具体的内容については、この橋渡し戦略からさかのぼりて実証試験における開発要素を決定、さらにそれに必要なラボ試験における開発要素を決定する、という方策を取っていった。この考え方により策定した戦略を表 2 に示した。表 2 では、分かりやすいように、試験内容、技術展開方法共に小規模または初期の段階からボトムアップ的に紹介しているが、実際の思考は逆であることに留意されたい。以下では、この思考の順序に従い、戦略の策定手順を紹介していく。

3.1 橋渡し戦略

企業への橋渡しを行う戦略として、適材適所の観点で 4 つの方法を活用することに決定した。それは、①特許化+

技術移転、②技術を公開、③企業による研究開発の実施、④従来技術の活用、である。通常は研究機関の橋渡しとは、産総研による知財化と、その企業への技術移転、という形式が想定される。しかし、今回のような一貫したプロセスのすべてを想定し研究開発を進める場合、知財化一辺倒では開発速度が遅れるとともに、そもそも企業側が一日の長を持つ分野も多数あるため、現実的ではない。そのため、産総研自身の技術マップと、企業の技術マップを想定し、その比較から戦略を決めていく必要があった。

戦略策定に関する一つの大きな条件として、多数の企業と同時に連携が可能である、ということがある。このテーマにおいては、前述の通り、材料開発からプラント設計、廃棄物管理までを一貫して検討する必要がある。これらの幅広いテーマにおいて、一つの企業のみとの連携で推進することは現実的ではない。仮にそれらをすべて実施できる企業があったとしても、その数は限られるため、パートナー企業を見つけることに時間を要し、結果としてとん挫する可能性もある。これらのことから、研究開発のスピードを上げ、確実に実用化レベルに技術を引き上げるためには多数企業との同時連携が必要であると判断した。これは、それぞれの要素技術に対し、橋渡しの方法を適宜変えることの大きな理由となっている。

以下に、それぞれの橋渡し方法の概要と活用するケースを述べる。

①特許化+技術移転

研究開発機関での技術移転方式の主たるものである。生まれた発明を特許化、またはノウハウ化し、適切な契約の下、企業に技術を移転していく。契約には共同研究契約、情報開示契約、ライセンス契約等がある。対象となる技術は、産総研側にコア技術があり、産総研以外に技術のハンドリングを任せることが技術の展開においてリスクがあると判断されるものになる。本研究の場合、PB ナノ粒子自体の開発がそれに当たる。PB ナノ粒子の材料開発は、産総研が長年培ってきたものであり、その技術開発力は企業と比べても産総研に一日の長がある。また、非公開の技術も多数有している状況であった。このような状況で、知財化することなく技術を開示してしまえば、特定企業が周辺技術の特許化等により、技術を囲い込む可能性を否定できない。そうなってしまえば、目的とする多数企業との同時連携が困難となる。

特に、この手法のコア技術である放射性セシウム吸着材として利用するPB ナノ粒子に関する知的財産は特許化し、産総研によるライセンスにより技術をマネジメントすることが肝要と考えた。また、灰除染の基本的な方法や、使用後吸着材の後処理法等も特許化による知財確保を

進めた。

②技術を公開

知的財産および技術ノウハウをすべて産総研がマネジメントすることは理想ではあるものの、前述の通り、産総研が企業に対しすべての技術で優位性を持つわけではなく、さらに、知財化にもコストと時間がかかる。特に、知財化せずとも、特定企業による周辺特許出願等による技術の囲い込みのリスクが少ない要素技術については、積極的に公開し、迅速な技術移転を目指した。

例えば、焼却に関する灰のそれぞれの場所から得られる灰の性状、それらから放射性セシウムを抽出する洗浄法、さらには塊状になった灰の処理法等はプレス発表等により技術を公開している^[6]。さらに、PB ナノ粒子は、その構造中にシアノ基を有するため、シアン化物の溶出が懸念されるが、シアン化物に関する排水管理についても、論文化により公開している^{[34][52]}。

③企業による研究開発の実施

繰り返しになるが、産総研は研究機関であり、事業化はできない。そのため、どのような技術であっても最終的には企業への橋渡しが必要になる。そのため、研究開発開始時点で企業側に優位性がある要素技術については、企業に研究開発推進を進めていただく方が望ましい。これに該当する技術として、製剤等、吸着材を利用可能な形態に成型する手法や、プラントの地元合意、現地施工、運営管理等のマネジメントが挙げられる。

前者の吸着材成型については、例えば粒状体や不織布への担持等が挙げられる。実際産総研ではこの目的に関し、関東化学、日本バイリーン、ユニチカトレーディング等、連携を公開している企業を含め、約10社との共同研究を進めた。多くのケースでは、成型技術自体は企業側に任せ、産総研は開発された吸着材の各種性能評価を担当した。

ここで重要な点は、知的財産の管理となる。同じ目的を有する複数社との同時連携においては、それぞれの企業との成果を切り分けて情報を管理することは極めて困難となる。我々は、この目的を達成するため、情報管理の考え方を以下の通り定め、共同研究契約に盛り込んだ。①産総研に開示した成果は必要に応じて他の共同研究先に開示することができる。②知財を発明した企業の利益確保は特許のライセンスにより行う。③共同研究内で発生した特許については、発明の貢献度により権利割合を決定する。ただし、企業の単願特許であっても、共同研究内で発生した特許については必要に応じて他の共同研究先にライセンスすることとする。これらの内容はすなわち下記の進め方を意味している。

- ・ノウハウ化したい内容は産総研にも話してはならない
- ・産総研に話した内容は産総研と連携している同業他社にも公開される、すなわち、御社も他社の技術を共有でき、開発を加速できる

このフォーマットは、特に共有化すべき要素技術が存在する場合に有効となる。今回の場合は、吸着材の評価技術がそれに当たる。今回連携を進めた多くの企業はこれまで放射性物質の吸着材という分野の専門性が不足しており、吸着材の製造は可能であっても、その評価に弱点があった。吸着材の成型法は企業のコア技術であるが、評価技術自体は逆に各社の材料を横一線で評価したほうが正しい評価が得られる可能性が高いとともに、よい評価を得られた場合の価値も上がる。これらのことから、多数の企業がこのフォーマットに賛同し、共同研究を進めることとなった。

このフォーマットは、研究開発機関のコア技術を実用化する際に極めて有効と考えられる。特に、コア技術を研究開発機関が有していれば、その実用化を目指す企業にとっては研究開発機関との連携は避けられないが、さらに、将来的な標準化の基盤を構築することも可能となる。さらに、異なる要素技術における連携企業が存在することも極めて重要である。今回の場合、吸着材を量産する企業や、プラントにおいてそれを使用する企業等も連携に含まれる。つまり、吸着材成型企業においては、材料を購入する企業や、成型剤を販売する企業との連携が進むため、サプライチェーンの設計が容易となる。研究機関にとっては、サプライチェーンや標準化戦略の設計や構築等が必要になるが、それらも今後研究機関に期待される能力であると考えられる。

④従来技術の活用

研究を加速させるには、可能な部分ではできるだけ従来技術を活用することが望ましい。さらに、いわゆる「枯れた技術」には運用時の安定性や、想定外のリスク低減が期待できる。この技術では、特に焼却技術、灰洗浄技術、排水処理技術、現場管理技術については従来技術の活用を積極的に行った。従来技術であれば、企業側の知見の蓄積も高く、仮に蓄積がなくとも、文献等が多数存在するため、その活用も比較的容易である。

ここまで述べたように、実は橋渡し戦略の策定において最も重要なポイントは③の企業による実施、をいかに推進するか、である。研究開発機関だけではその能力に限界があるとともに、最終的には橋渡しをしなければ技術が事業化できないため、技術はできるだけ早く橋渡しすることが望ましい。さらに、事業化時のサプライチェーンを想定した上で複数社との連携を図ることにより、企業側も効率的

な事業化プランを立てやすくなる。ただし、その実現には知的財産の適切なマネジメントが必要であり、共同研究等の契約締結時に、その条文にフォーマットを書き込み、各企業に理解していただくことが極めて重要であることには留意が必要である。

3.2 研究開発時の技術導入法

橋渡し戦略が決まれば、産総研を中心とした研究開発における技術導入法もおのずとパートナーが決まってくる。例えば、橋渡し戦略として③企業による研究開発の実施、を選択した要素技術においては、すべてを産総研として技術導入する必要はない。例えば、吸着材成型に関しては、企業が成型を担当、産総研は評価を主として担当したため、産総研は、評価法のみをブラッシュアップしていけばよい。

ただし、同じ③企業による研究開発の実施、を目指す現場管理では産総研が多くの支援を行う必要があった。それは、今回の目的が放射性セシウムの除染という、突発的に発生した課題であることに起因する。セシウム除染は、極めて重大な課題であるが、政府としても全く検討してこなかった課題のため、技術開発と、さまざまな法対応が同時に進められてきた。よって、それらの法対応方針を適切に理解するとともに、関係機関との連携を通じ、技術側からの要請を適切に発信していくなどの対応がある。具体的には、産総研は国立環境研究所が中心となって立ち上げた飛灰洗浄技術研究会に参画し、「飛灰洗浄技術に関する技術資料（施設性能・設計に係る指針）」の公表に貢献した¹⁵³⁾。実証試験においても、これらの指針に従う形で進めており、将来的な事業化時までには政府によって決定されると思われる仕様に対し対応ができなくなるというリスクを低減するよう心がけた。

一方、①特許化+技術移転、もしくは②技術を公開、で進める要素技術については、産総研で研究を進める必要がある。そのため、理事がリーダーとなり、所内で各種専門家が集合し、研究チームを立ち上げていった。例えば、プラント設計、カラム設計では化学工学専門家が、吸着材充填カラム表面線量からの吸着量推定では、計算科学チームから研究員が参画し、技術開発を進めた。また、事業化に近いプラント設計では、化学メーカーでの経験者を招聘し、事業化時のプラントイメージを共有しつつ、実証プラントを設計していった。

④従来技術の活用で橋渡しを行う要素技術については、人材は連携企業の研究員の活用や外部招聘で対応し、装置類は購入で対応した。特に留意したことは、事業化時に一般的な手法として利用できることである。焼却や排水処理に関しては、事業化時に実施する企業は決定しておらず、特定の企業しか対応できない技術の導入は全体最

適化を損なうリスクがあるためである。あくまで我々の目的は、産総研コア技術であるPBナノ粒子を利用した灰除染技術開発であるため、それ以外の技術は一般的な技術を利用した方が、PBナノ粒子を利用してくれる企業を幅広く探すことができる。

3.3 試験内容の決定

ここまで戦略が固まれば、実際の試験内容については、おおむね誰が、何を実施するかまで決まってくる。あとは利用可能な資源、すなわち予算、人員、時間、既存装置類等から適切な研究開発内容およびスケジュールを決定するのみである。

その中でも一つ留意した点を述べておく。成型吸着材については、実証試験の段階で量産可能なものを利用するように心がけた。具体的には、実証試験には、企業の製造した吸着材だけを使用し、技術移転を終えていない吸着材は使用していない。プラント設計等は必要部材が一般的に購入可能なものであれば、技術内容を明確にするだけでおおむね実現可能であるとともに、コスト計算等もできると考えられる。一方、成型吸着材においては、ラボ試験と量産化では必要となる製造装置が大きく異なるため、企業としては量産の判断が必要となる。量産はできていなくとも、少なくとも量産が可能であること、量産に向けたコスト計算が企業側でできていることが極めて重要と考える。

また、コア技術であるPBナノ粒子の材料最適化に関しては、大学・研究機関と協力して進めた。材料開発レベルでは、大学・研究機関は強力な基盤を有しており、その協力は力強い。また、農業系・環境系の研究機関等は用途側の知見を多く有している。懸念事項としては、同時に行う企業と共同研究を行うため、情報管理が煩雑になることが挙げられる。今回は、大学・研究機関との連携は、材料開発の基盤レベルにとどめた。

3.4 企業連携の流れと政府・自治体の連携

戦略および具体的な試験内容についてここまで述べてきた。一方、事業化に向けては、時間的なスケジュール、そのステージごとの戦略も必要になってくる。この研究開発において、他のケースと大きく異なる点は、原子力発電所の事故により、ニーズが突然発生したこと、またその結果、事業の多くが政府・自治体の主導で進められたことである。よって、市場の動きの追跡に関しては、政府・自治体の動きをフォローすることが必要であった。我々は、2011年の6月から農林水産省主導の内閣府予算で進められた科学技術戦略推進費によるプロジェクトに参画し、農地除染に関する研究開発を担った。このプロジェクトでは、産総研に加え、1大学、1研究機関、2企業からなるチームを結成、吸着材による除染技術開発を進めた。このように、

産総研は政府、研究機関、企業の連携を取りまとめるという観点からも大きな役割を担った。

この論文で取り上げた灰除染の研究開発を進めたのは2011年の秋からである。当初は材料メーカーと吸着材の開発に注力しつつ、プラント設計を進めた。このステージで苦労したのは、実証試験場所の確保である。従来国内では法律上、放射性物質は厳重に管理された環境でしか扱うことができなかった。事故に伴い、環境中に飛散した放射性物質についてはこのような管理が難しく、法整備と同時に技術開発が進められた。そのため、環境省の動きを確認しつつ、適切な管理法を策定し、それを自治体および周辺住民に提示し、実証試験の許可を得る、という作業が必要になった。ここで重要なことは、事業の実施者と自治体・周辺住民との信頼関係である。我々は焼却灰処理に関する実証試験を福島県郡山市と川内村の二箇所で行った。前者は郡山チップ工業が自社工場敷地内で実施した試験を技術的に支援した。郡山チップ工業は事故前から長年この地で事業を行っていたため、周辺住民の理解が得られた。後者は東電環境エンジニアリング（現東京パワーテクノロジー、以後、東電環境）との共同実施であった。東電環境は、実証試験開始時にすでに川内村の除染事業を進めていた。川内村では、除染作業について、地元企業が共同実施する形式をとっており、東電環境はその共同体の技術的支援を行っていた。この活動を通じ、自治体との信頼関係が醸成されていたため、実証試験に関しても理解が得られた。

今回は事故という特殊事例であったが、通常の研究開発においても、開発である以上、法律が整備されていないケースは多々ある。法制の適切な理解、法制制定以前からの委員会等の議論の動きを確認した上で方向性の推定を行い、それらをベースに研究開発戦略を立てていく必要がある。

企業連携のステージに関して述べておく。研究開発は素材開発等の「川上」といわれる部分から研究開発を始め、次に吸着材開発、除染法開発といった「川下」の開発を進める想定をする場合が多い。しかし、この進め方には二つの問題がある。一つは、研究開発に時間を要すること。もう一つは、研究初期にサプライチェーンが明確ではなく、ビジネスモデルが立てられないことである。このことから、望ましくは各ステージの研究開発を同時平行的に進めたほうがよい。これは一般的には「コンカレントエンジニアリング」と呼ばれる手法である。研究レベルから進めるためには、研究開発の全体像を明確にし、それを全員で把握すること、研究開発指針のぶれ幅が大きい場合、フィードバックを掛け合う頻度を通常以上に上げることが必要である。

3.5 事業化の現状

このように進められた灰洗浄技術開発の成果は図2に記載されている。例えば、関東化学、日本バイリーンは吸着材の開発を進め、すでに一部市販化されている。特に関東化学では、他社に供給するためのPBナノ粒子材料を市販していると共に、自身でも粒状吸着材を開発、販売している。

また、これらの技術は灰除染以外にもさまざまな用途に展開されている。例えば、日本バイリーンの不織布状吸着材はため池からの放射性セシウム拡散防止対策の実証試験に活用され、農林水産省のマニュアルにも記載された^[54]。また、同様の不織布は環境水中の放射性セシウム濃度測定技術にも展開されている^{[8][55]}。

4 結論

我々は独自技術であるPBナノ粒子を用い、東京電力福島第一原子力発電所放射能漏えい事故に伴う環境からの放射性セシウム除去技術の開発を進めてきた。この論文では、我々の主たる目的の一つである可燃性汚染物の減容を目的とした灰除染技術の開発について紹介した。この課題は、日本にとって喫緊の課題であるため、通常の研究開発以上に迅速な研究開発が求められてきた。そのため、研究開発自体はもちろん、最終目的を明確にした上で、その目的を最短距離で達成できる連携の構築が極めて重要であった。特に、連携の拡大と、知的財産のマネジメントを両立する仕組みが必要であった。我々は、コア技術の知的財産は極力確保した上で、周辺技術等、企業や他機関が優位性を持つ技術については、企業が中心となって進める方策を取った。その際に、産総研へ企業から開示された知見については、必要に応じて連携企業に開示する、企業の単願特許であっても、連携する他企業へのライセンス付与を可能にする等の方策を取った。

これらの方策により、研究開発を迅速に進めることが可能となった。この方式は今後そのほかの研究開発においても有効な方式になると期待される。ただし、その前提となるのは、研究機関側がコア技術を有しており、その知見および知的財産においては確実な優位性を有することである。さらに、事業化までを見越したサプライチェーンやコスト構造の推定も必要となる。これらはこれまでの研究機関での研究開発において必ずしも重要視されてこなかった。しかし、今後研究機関が日本におけるオープンイノベーションの核を目指すならば、必ず必要となる能力であろう。この研究が、日本における除染の推進に少しでも貢献するとともに、一つの研究機関を核とした研究開発のモデルとなれば幸いである。

謝辞

この研究を進めるにあたり、政府機関、自治体、民間企業等、さまざまな方にお世話になりました。ここに感謝いたします。特に実証試験に場所の使用をご許可いただいた川内村、共同研究を通じて多大なご協力をいただいた東京パワーテクノロジー（株）、関東化学（株）、日本バイリーン（株）、郡山チップ工業（株）をはじめとする企業の方々には深く感謝申し上げます。さらに、飛灰洗浄技術研究会の立ち上げ、運営を進めていただいた大迫政浩資源循環・廃棄物研究センター長をはじめとする国立環境研究所の皆様および参加機関の皆様にも大変お世話になりました。

所内では、セシウム除染プロジェクトのリーダーとして推進いただいた一村信吾元副理事長、瀬戸政宏理事、シミュレーション技術開発に深く貢献してくださった小川浩機能材料コンピュータショナルデザイン研究センター上級主任研究員、プロジェクト推進に深く関わっていただいた景山晃元上席イノベーションコーディネータ、宮本裕生技術移転マネージャー、小林秀輝パテントオフィサー、所内での環境放射能実験実施にご尽力いただいた安全管理部放射線管理室上岡晃元室長、吉成幸一室長代理、中岩勝元第五事業所管理監、渡邊修治第五研究業務推進部長、国岡正雄氏、伊藤賢志氏をはじめとする多数の方に支えられてこの研究を推進することができました。ここに敬礼申し上げます。

なお、この研究の成果一部は2011年度科学技術戦略推進費（内閣府）、2011年度除染技術実証試験事業（環境省）、2011年度除染技術実証事業（環境省）により得られたものである。

参考文献

- [1] 経済産業省: 原子力安全に関するIAEA閣僚会議に対する日本国政府の報告書について, <http://www.meti.go.jp/earthquake/nuclear/backdrop/20110607001.html>, 閲覧日2016-01-17.
- [2] 産総研: プルシアンブルーを利用して多様な形態のセシウム吸着材を開発, http://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2011/pr20110824/pr20110824.html, 閲覧日2015-12-19.
- [3] 産総研: ナノ粒子化したプルシアンブルーでセシウム吸着能が向上, http://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2012/pr20120208/pr20120208.html, 閲覧日2015-12-19.
- [4] 産総研: 土壌中のセシウムを低濃度の酸で抽出することに成功, http://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2011/pr20110831/pr20110831.html, 閲覧日2015-12-19.
- [5] 産総研: 植物系放射性セシウム汚染物を除染・減容するための実証試験プラント, http://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2012/pr20121112/pr20121112.html, 閲覧日2015-12-19.
- [6] 川本徹, 伯田幸也, 田中寿, 小川浩, 南公隆, 北島明子, D. Parajuli: 植物系放射性セシウム汚染物の焼却灰を除染する技術を実証, http://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2013/pr20131120/pr20131120.html, 閲覧日2016-06-06.

- [7] 産総研: 水中の低濃度の溶存態放射性セシウムを簡易・迅速に測定, http://www.aist.go.jp/aist_j/new_research/2012/nr20120905/nr20120905.html, 閲覧日2015-12-19.
- [8] 産総研: 水中の放射性セシウムを素早くモニタリング, http://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2014/pr20140407/pr20140407.html, 閲覧日2015-12-19.
- [9] 産総研: 放射性セシウムを含む玄米の認証標準物質を開発 http://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2012/pr20120830/pr20120830.html, 閲覧日2015-12-19.
- [10] 産総研: 阿武隈川の水中放射性セシウム濃度は低いレベルであることを確認, http://www.aist.go.jp/aist_j/new_research/2013/nr20130204/nr20130204.html, 閲覧日2015-12-19.
- [11] 産総研: 風に乗って長い距離を運ばれる放射性セシウムの存在形態, http://www.aist.go.jp/aist_j/new_research/2012/nr20120731/nr20120731.html, 閲覧日2015-12-19.
- [12] 産総研: 放射性物質除染の効果と費用を評価, http://www.aist.go.jp/aist_j/new_research/2013/nr20130604/nr20130604.html, 閲覧日2015-12-19.
- [13] P. A. Haas: A review of information on ferrocyanide solids for removal of cesium from solutions, *Sep. Sci. Technol.*, 28 (17-18), 2479–2506 (1993).
- [14] Oak Ridge National Laboratory: Quarterly report for liquid waste disposal research (1950).
- [15] G. B. Barton, J. L. Hepworth, E. D. McClanahan, R. L. Moore and H. H. Van Tuyl: Chemical processing wastes—Recovering fission products, *Ind. Eng. Chem.*, 50 (2), 212–216 (1958).
- [16] H. H. Van Tuyl and R. L. Moore: Recovery of fission product cesium from acidic wastes, *Ind. Eng. Chem.*, 51 (6), 741–744 (1959).
- [17] R. Harjula, J. Lehto, A. Paajanen, E. Tusa and P. Yarnell: Use inorganic ion exchange materials as precoat filters for nuclear waste effluent treatment, *React. Funct. Polym.*, 60 (1), 85–95 (2004).
- [18] L. L. Burger, D. M. Strachan, D. A. Reynolds and W. W. Schulz: A summary of available information on ferrocyanide tank wastes, INIS, (1991).
- [19] T. Prevost, M. Blase, H. Paillard and H. Mizuno: Areva's Actriflo-rad water treatment system for the Fukushima Nuclear Power Plant, *Int. J. Nucl. Power*, 308 (2012).
- [20] A. Gay, P. Gillet, B. Ytournal, T. Varet, L. David, T. Prevost, C. Redonnet, G. Piot, S. Jouaville and G. Pagis: Multi-phased, post-accident support of the Fukushima Dai-Ichi Nuclear Power Plant, *WM2012*, 12246 (2012).
- [21] A. Gotoh, H. Uchida, M. Ishizaki, T. Satoh, S. Kaga, S. Okamoto, M. Ohta, M. Sakamoto, T. Kawamoto, H. Tanaka, M. Tokumoto, S. Hara, H. Shiozaki, M. Yamada, M. Miyake and M. Kurihara: Simple synthesis of three primary colour nanoparticle inks of Prussian blue and its analogues, *Nanotechnology*, 18 (34), 345609 (2007).
- [22] M. Ishizaki, K. Kanaizuka, M. Abe, Y. Hoshi, M. Sakamoto, T. Kawamoto, H. Tanaka, and M. Kurihara: Preparation of electrochromic Prussian blue nanoparticles dispersible into various solvents for realisation of printed electronics, *Green Chem.*, 14 (5), 1537–1544 (2012).
- [23] S. Hara, H. Shiozaki, A. Omura, H. Tanaka, T. Kawamoto, M. Tokumoto, M. Yamada, A. Gotoh, M. Kurihara and M. Sakamoto: Color-switchable glass and display devices fabricated by liquid processes with electrochromic nanoparticle “ink”, *Appl. Phys. Express*, 1 (10), 1040021–1040023 (2008).
- [24] S. Hara, H. Tanaka, T. Kawamoto, M. Tokumoto, M. Yamada, A. Gotoh, H. Uchida, M. Kurihara and M. Sakamoto: Electrochromic thin film of Prussian blue nanoparticles fabricated using wet process, *Jpn. J. Appl. Physics*, 46, 945–947 (2007).
- [25] H. Shiozaki, T. Kawamoto, H. Tanaka, S. Hara, M. Tokumoto, A. Gotoh, T. Satoh, M. Ishizaki, M. Kurihara and M. Sakamoto: Electrochromic thin film fabricated using a water-dispersible ink of Prussian blue nanoparticles, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 47 (2), 1242–1244 (2008).
- [26] K.M. Lee, H. Tanaka, A. Takahashi, K. H. Kim, M. Kawamura, Y. Abe and T. Kawamoto: Accelerated coloration of electrochromic device with the counter electrode of nanoparticulate Prussian blue-type complexes, *Electrochim. Acta*, 163, 288–295 (2015).
- [27] R. Chen, H. Tanaka, T. Kawamoto, M. Asai, C. Fukushima, M. Kurihara, M. Watanabe, M. Arisaka, and T. Nankawa: Preparation of a film of copper hexacyanoferrate nanoparticles for electrochemical removal of cesium from radioactive wastewater, *Electrochem. Commun.*, 25 (1), 23–25 (2012).
- [28] R. Chen, H. Tanaka, T. Kawamoto, M. Asai, C. Fukushima, H. Na, M. Kurihara, M. Watanabe, M. Arisaka and T. Nankawa: Selective removal of cesium ions from wastewater using copper hexacyanoferrate nanofilms in an electrochemical system, *Electrochim. Acta*, 87, 119–125 (2013).
- [29] R. Chen, M. Asai, C. Fukushima, M. Ishizaki, M. Kurihara, M. Arisaka, T. Nankawa, M. Watanabe, T. Kawamoto and H. Tanaka: Column study on electrochemical separation of cesium ions from wastewater using copper hexacyanoferrate film, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 303 (2), 1491–1495 (2015).
- [30] D. Parajuli, A. Kitajima, A. Takahashi, H. Tanaka, H. Ogawa, Y. Hakuta, K. Yoshino, T. Funahashi, M. Yamaguchi, M. Osada and T. Kawamoto: Application of Prussian blue nanoparticles for the radioactive Cs decontamination in Fukushima region, *J. Environ. Radioact.*, 151 (P1), 233–237 (2016).
- [31] A. Takahashi, H. Tanaka, N. Minami, M. Kurihara and T. Kawamoto: Simultaneous enhancement of Cs-adsorption and magnetic properties of Prussian blue by thermal partial oxidation, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 88 (1), 69–73 (2015).
- [32] M. Ishizaki, S. Akiba, A. Ohtani, Y. Hoshi, K. Ono, M. Matsuba, T. Togashi, K. Kanaizuka, M. Sakamoto, A. Takahashi, T. Kawamoto, H. Tanaka, M. Watanabe, M. Arisaka, T. Nankawa and M. Kurihara: Proton-exchange mechanism of specific Cs⁺ adsorption via lattice defect sites of Prussian blue filled with coordination and crystallization water molecules, *Dalton Trans.*, 42 (45), 16049–16055 (2013).
- [33] A. Takahashi, N. Minami, H. Tanaka, K. Sue, K. Minami, D. Parajuli, K.M. Lee, S. Ohkoshi, M. Kurihara and T. Kawamoto: Efficient synthesis of size-controlled open-framework nanoparticles fabricated with a micro-mixer: route to the improvement of Cs adsorption performance, *Green Chem.*, 17 (8), 4228–4233 (2015).
- [34] D. Parajuli, A. Takahashi, H. Noguchi, A. Kitajima, H. Tanaka, M. Takasaki, K. Yoshino and T. Kawamoto: Comparative study of the factors associated with the application of metal hexacyanoferrates for environmental Cs decontamination, *Chem. Eng. J.*, 283, 1322–1328 (2016).
- [35] D. Parajuli, A. Takahashi, H. Tanaka, M. Sato, S. Fukuda, R. Kamimura and T. Kawamoto: Variation in available cesium concentration with parameters during temperature induced extraction of cesium from soil, *J. Environ. Radioact.*, 140, 78–83 (2015).
- [36] GR. Chen, Chang, YR. X. Liu, T. Kawamoto, H. Tanaka, A. Kitajima, D. Parajuli, M. Takasaki, K. Yoshino, ML. Chen, YK. Lo, Z. Lei and DJ. Lee: Prussian blue (PB) granules

- for cesium (Cs) removal from drinking water, *Sep. Purif. Technol.*, 143, 146–151 (2015).
- [37] D. Parajuli, Y. Suzuki, M. Sato, A. Takahashi, H. Tanaka and T. Kawamoto: Assessment of the measures for the extraction or fixation of radiocesium in soil, *Geoderma*, 267, 169–173 (2016).
- [38] GR. Chen, YR. Chang, X. Liu, T. Kawamoto, H. Tanaka, D. Parajuli, ML. Chen, YK. Lo, Z. Lei and DJ. Lee: Prussian blue non-woven filter for cesium removal from drinking water, *Sep. Purif. Technol.*, 153, 37–42 (2015).
- [39] D. Parajuli, H. Tanaka, Y. Hakuta, K. Minami, S. Fukuda, K. Umeoka, R. Kamimura, Y. Hayashi, M. Ouchi and T. Kawamoto: Dealing with the aftermath of Fukushima Daiichi nuclear accident: Decontamination of radioactive cesium enriched ash, *Environ. Sci. Technol.*, 47 (8), 3800–3806 (2013).
- [40] 環境省: 伊勢崎市清掃リサイクルセンター21一般廃棄物最終処分場(第三期)浸出水処理施設放流水における放射性セシウム流出対策について, https://www.env.go.jp/jishin/attach/haikihyouka_kentokai/08-ext_1.pdf, 閲覧日2015-12-20.
- [41] 国立環境研究所: 焼却飛灰の水洗浄による放射性セシウムの除去, http://www.nies.go.jp/shinsai/techrepo_r4_140414_8-10.pdf, 閲覧日2015-05-18.
- [42] Y. Namiki, T. Ueyama, T. Yoshida, R. Watanabe, S. Koido and T. Namiki: Hybrid micro-particles as a magnetically-guidable decontaminant for cesium-eluted ash slurry, *Sci. Rep.*, 4, 6294 (2014).
- [43] Y. Nishizaki, H. Miyamae, S. Ichikawa, K. Izumiya, K. Takano, N. Kumagai and K. Hashimoto: New Technologies for Decontamination of Radioactive Substances Scattered by Nuclear Accident, *Metall. Mater.*, 58 (1), 283–290 (2013).
- [44] 三菱製紙株式会社: 磁性吸着材を用いた放射性セシウム除染システムについて, <http://www.mpm.co.jp/company/news/pdf/2012/20120517.pdf>, 閲覧日2016-05-15.
- [45] M. Ishizaki, S. Akiba, A. Ohtani, Y. Hoshi, K. Ono, M. Matsuba, T. Togashi, K. Kananizuka, M. Sakamoto, A. Takahashi, T. Kawamoto, H. Tanaka, M. Watanabe, M. Arisaka, T. Nankawa and M. Kurihara: Proton-exchange mechanism of specific Cs⁺ adsorption via lattice defect sites of Prussian blue filled with coordination and crystallization water molecules, *Dalton Trans.*, 42 (45), 16049–16055 (2013).
- [46] 宗澤潤一, 西和俊: 最終処分場での効率的保管のための放射性セシウム回収システムの開発, *環境放射能除染学会誌*, 2 (2), 101–110 (2014).
- [47] A. Kitajima, H. Tanaka, N. Minami, K. Yoshino and T. Kawamoto: Efficient cesium adsorbent using Prussian blue nanoparticles immobilized on cotton matrices, *Chem. Lett.*, 41 (11), 1473–1474 (2012).
- [48] A. Kitajima, H. Ogawa, T. Kobayashi, T. Kawasaki, Y. Kawatsu, T. Kawamoto and H. Tanaka: Monitoring low-radioactivity caesium in Fukushima waters, *Environ. Sci. Process. Impacts*, 16 (1), 28–32 (2014).
- [49] H. Ogawa, A. Kitajima, H. Tanaka and T. Kawamoto: Numerical evaluation of Cs adsorption in PB column by extended Langmuir formula and one-dimensional adsorption model, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 303 (2), 1287–1290 (2014).
- [50] 厚生労働省: 事故由来廃棄物等処分業務特別教育テキスト, (2013).
- [51] KM. Lee, M. Asai, T. Uchida, T. Kawamoto, K. Minami, A. Takahashi, D. Parajuli, G. Kido, M. Takasaki, K. Yoshino and H. Tanaka: Decomposition of Iron Hexacyanoferrate Microcapsule Beads Using Superheated Steam, *Chem. Lett.*, (2016) (in press).
- [52] D. Parajuli, H. Noguchi, H. Tanaka, T. Kawasaki, Y. Kawatsu, T. Kobayashi and T. Kawamoto: Effective removal of hexacyanoferrate anions using quaternary amine type ion exchange resin, *J. Environ. Chem. Eng.*, 3 (4), 2448–2452 (2015).
- [53] 国立環境研究所: 飛灰洗浄技術に関する技術資料 (施設性能・設計に係る指針), (2014).
- [54] 農林水産省: ため池の放射性物質対策技術マニュアル, <http://www.maff.go.jp/j/press/nousin/saigai/150327.html>, 閲覧日2016-02-28.
- [55] 産総研: 海水中の低濃度放射性セシウムを迅速にモニタリング, http://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2016/pr20160205/pr20160205.html, 閲覧日2016-02-28.

執筆者略歴

川本 徹 (かわもと とおる)

1992年大阪大学基礎工学部物性物理工学科卒。1997年大阪大学大学院基礎工学研究科物理系物性学専攻博士課程修了。同年通商産業省電子技術総合研究所に入所。以降、外部応答性材料の理論的研究に従事。2001年より産総研ナノテクノロジー研究部門研究員、2006年同主任研究員等を経て、2010年ナノシステム研究部門分子ナノ物性グループ長、グリーンテクノロジー研究グループ長、2015年ナノ材料研究部門ナノ粒子機能設計グループ長。2016年より山形大学理工学研究科客員研究員。この論文では、研究開発全体の統括を担当。



田中 寿 (たなか ひさし)

1994年東京大学理学部化学科卒。1999年東京大学大学院理学系研究科化学専攻博士課程修了。博士(理学)。同年より日本学術振興会特別研究員として、分子科学研究所にて分子性超伝導体の研究に従事。2002年産総研に入所。ナノテクノロジー研究部門研究員、2007年同主任研究員、2010年ナノシステム研究部門主任研究員、2015年ナノ材料研究部門主任研究員。この論文では、イオン吸着材料等の機能性材料の開発、評価を担当。



伯田 幸也 (はくた ゆきや)

1988年東北大学工学部化学工学科卒。1993年東北大学大学院工学研究科化学工学専攻中退。同年東北大学工学部助手。2001年産総研に入所。超臨界流体研究センター研究員。2007年経済産業省製造産業局化学課研究開発専門職。2008年産総研コンパクト化学プロセス研究センター主任研究員、2010年ナノシステム研究部門主任研究員を経て2015年ナノ材料研究部門ナノ粒子構造設計グループ長。この論文では、焼却灰除染実証試験を担当。



高橋 顕 (たかはし あきら)

2009年京都大学物理工学科卒。2011年京都大学大学院材料工学専攻修士課程修了。同年産総研に入所。2011年からナノシステム研究部門グリーンテクノロジー研究グループ研究員。2013年から同所に所属するとともに東京大学大学院理学研究科化学専攻博士課程に進学、2015年より産総研ナノ材料研究部門ナノ粒子機能設計グループ研究員。この論文では、吸着材の合成と物性研究を担当。



PARAJULI Durga (パラジュリ ドゥルガ)

2002年トリバン大学(ネパール)物理化学修士。2006年佐賀大学終了。博士(工学)。同年佐賀大学化学工学部博士研究員。2008年より3年間日本原子力研究開発機構原子ビーム研究部門博士研究員。2011年産総研ナノシステム研究部門研究員。2014年ナノシステム研究部門グリーンテクノロジー研究グループ研究員。2015年ナノ材料研究部門ナノ粒子機能設計グループ研究員。この論文では、焼却灰からのセシウム溶出法の開発および吸着材の開発を担当。



南 公隆 (みなみ きみたか)

2005年東北大学大学院工学研究科化学工学専攻博士課程修了。同年産総研コンパクト化学プロセス研究センター、2006年東北大学多元物質科学研究所、2007年11月東北大学原子分子材料科学高等研究機構、2010年東北大学未来科学技術共同研究センターで助教として、超臨界流体とナノ粒子合成に関する研究に従事。2012年3月に産総研ナノシステム研究部門に入所し、2013年10月より同主任研究員。この論文では、実証試験プラント設計等を担当。



保高 徹生 (やすたか てつお)

2000年京都大学農学部地域環境工学科卒。2002年京都大学大学院農学研究科博士前期課程修了。同年国際航業に入社。2007年横浜国立大学大学院環境情報学府博士後期課程修了。2011年より産総研地圏資源環境研究部門研究員、2013年同主任研究員。この論文では、モニタリング技術の開発、現地適用を担当。



内田 達也 (うちだ たつや)

1970年山梨大学工学部発酵生産学科卒。同年日立化成工業株式会社入社。以降、生産設備と一体化した環境修復、廃棄物リサイクル事業部門で研究開発に従事し海外プラント輸出にも展開。1995年住宅設備部門で設計部長、取締役工場長、2004年本社CSR統括部理事環境安全部長、2005年から日本原燃株式会社再処理委員会委員受託。2008年に内田技術士事務所設立、2011年産総研技術支援アドバイザー、2015年から客員研究員。この論文では、プラント設計等を担当。



査読者との議論

議論1 全体について

コメント(清水 敏美:産業技術総合研究所)

この論文は、国内で未曾有と言える東京電力福島第一原子力発電所の放射性物質漏えい事故に対して、喫緊の行政ニーズに応えるブルシアンブルー(PB)ナノ粒子材料をコアとする焼却灰除染技術に関して述べています。ナノ粒子から吸着材料へ、さらに吸着システム、プラント構築まで、ナノメートルからメートルサイズに至る広いサイズ領域をシームレスに繋いだ典型的なナノテクノロジー技術を紹介しています。特に、全体課題の俯瞰から独自の研究戦略、異分野研究者や企業、政府、自治体、地元住民等のステークホルダーとの連携、調整等、非常に特異的な環境と条件で構築された関連技術が述べられ、シンセシオロジーにふさわしい内容と判断します。

コメント(小林 直人:早稲田大学)

この論文は、東日本大震災に伴う、東京電力福島第一原子力発電所からの漏えい放射性物質の除染という喫緊の課題を、PBナノ粒子を利用して極めて短期間に達成した研究開発の報告であり、また企業との連携により実証・実用化という最終目標まで到達したことまでを示した非常に有益な論文です。そのためシンセシオロジーに掲載するのにふさわしいと考えられます。一方で、要素技術であるPBナノ粒子による除染効果の科学的説明が不足していると思われるので、その点の追加を期待します。

議論2 研究開発体制を表す図

コメント(清水 敏美)

シンセシオロジーを構成するに当たった要素技術およびその統合シナリオに関する説明は図2、図4、および表2等に述べられています。一方、当該研究は通常のユーザーや実用化企業のみならず、政府、県・市・町・村等の関係自治体、地元住民等がステークホルダーであり、関連法令が場合によっては未整備の状況下、緊急性を要する課題解決を成し遂げてきた特異的な研究開発に位置づけることができます。このような多様で複雑な連携・相互関係とコンプライアンスの束縛の中で推進してきた研究ですが、論文中にある図面だけではその複雑性や困難性を表現するには不十分な気がします。

例えば、産総研では以前、産学官連携が異なる3種類の形態に分類されていた記憶があります。それは、通常共同研究や委託研究等の「1対1」の連携、研究コンソーシアムやプラットフォーム等の「1対多」の連携、技術研究組合や研究拠点等の「多対多」の連携です。この研究では、最初は企業との共同研究でPBナノ粒子の量産化と吸着材開発から始まった「1対1」や「1対多」の連携体制が最終的にはどのような連携体制になっていったのか、第4の分類とも考えられる新たな連携枠組みがあるのか等、一般読者も非常に興味ある点だと思います。そこで、可能であれば、当該研究開発を取り巻く環境(ステークホルダーを含む)が時系列でどのように推移してきたのか、もし不可能であれば、最終場面で研究開発体制(ステークホルダーを含む)を示す図を描くことはできないでしょうか。

回答(川本 徹)

図に表現するのは非常に困難であると判断しましたので、この論文において3.4「企業連携の流れと政府・自治体の連携」を挿入し、説明を加えました。

議論3 企業との連携方法

質問・コメント(小林 直人)

この論文では、3.1の「橋渡し戦略」の部分が系統的に大変よく書けていて極めて重要だと思います。また今後、大学を含めて「橋渡し研究」を行う多くの人たちに有益な記述だと思います。ただ、多くの産学連携を見ているとなかなかうまくいかないのが実情です。そこで今回の経験をともに企業への「橋渡し」を行う際の秘訣のようなものがあれば、是非教えてください。

回答(川本 徹)

お褒めいただき、ありがとうございます。研究機関側の独自技術をベースに実用化を目指す場合について、川本が重要と考えている事柄を下記に記載します。企業側から研究ニーズが持ち込まれた場合は事情が異なりますのでご注意ください。

基本的には、表2を形式知化することが重要と考えます。具体的には以下の通りです。

(1) ビジネスモデルをイメージし、創造図でもよいので形式知化することがもっとも重要と思います。一般的にはビジネスモデルは企業が描くもので、研究機関側の仕事ではない、という認識かと思えます。しかし、そのような進め方では、企業側のビジネスモデルを描くことが難しい場合、技術の善し悪しはまったく関係なく頓挫してしまいます。最終的なビジネスモデルを描くのは当然各企業側

の責任によってなされるものだと思いますが、研究開発のスタート時点では、研究機関側と企業側はその詳細を把握していない状態ですので、研究機関側がそのたたき台を提示することは極めて重要だと思います。

(2) サプライチェーンの設計も重要視しています。大企業相手の場合、一社ですべてをまかなえる場合もありますが、中小企業ではそうは行きません。中小企業がビジネスモデルを構築する場合、例えば川上の材料提供企業等は研究機関側がある程度提示する必要がありますと思われる。

(3) 知財の構築およびハンドリング法の検討も重要かと思われます。少なくとも、今回のような多数企業を巻き込んだ事業化を目指す場合、産総研が基本知財を確保していなければ上記のような絵を描いても、それに企業側がついてくる理由がありません。

研究以外のところを重点的に記しましたが、技術が秀でていることは最優先課題です。このあたりについては、3.4に少し記載しました。

いろいろと書きましたが、残念ながら我々の研究もゴールにたどり着いたわけではありません。企業が吸着材を市販化し、省庁のマニュアルに記載されたことから、「死の谷」は乗り越えたと考えています。一方、本当に社会貢献するには、産業化するべく「ダーウィンの海」を越える必要があります。現状ではセシウム除染の進捗、進め方が当初と多少異なっていることもあり、産業化には至っていません。ここは完全に企業の仕事ではあるわけですが、その中で研究機関に何ができるかは検討課題かと思えます。

議論4 吸着材の保管方法

質問・コメント（小林 直人）

「2.2.4 廃棄物の保管・処分の検討」において、加熱水蒸気を利用したマイルドな酸化法の確立の記述があります。これはこの研究開発の中でも極めて重要な技術だと思いますので、もし既発表論文があ

れば参考文献を記してください。初めての記述であれば「多大な酸化熱」の数値等を含めてもう少し詳しい説明があると思います。

回答（川本 徹）

論文が2016年3月25日に公開されましたので参考文献[51]として引用いたしました。

議論5 ヘキサシアノ鉄錯体の科学

質問（清水 敏美）

ヘキサシアノ鉄錯体のセシウム吸着性能において、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛等の金属種の相違や金属/鉄シアノ基/水分等の組成の相違等、どのような影響を与えるのか実験科学的に証明されているのでしょうか。現実問題として吸着操作は多様で複雑な水環境条件（温度、各種イオン共存、他の分子混合物の存在、pH条件、濃度等）において実施する必要があります。分析化学の観点から、最適な金属種と組成は条件ごとに自明なのでしょうか？あるいは現場では、やはり実際の吸着材ごとに吸着実験を実施する必要があるのでしょうか。分析化学や科学的な観点から説明をお願いします。

回答（川本 徹）

論文レベルでの最適解はかなりの部分までわかっていると思います。例えば、金属種変更によるセシウム吸着容量、アルカリ耐久性等は検討が進んでいます。ただ、それぞれの金属種に関して、さらに組成を細かく見ていく、という仕事は余りありません。我々のほうでは、吸着後の溶出等の検討等を行い、組成を決定しています。なお、プルシアンブルーだけは他の金属置換した材料と多少違うところがあり、まだセシウム吸着メカニズムは完全にはわかっていません。この議論はこの論文の趣旨から外れますので、検討を別途行い、別の機会に発表したいと思えます。

高性能吸着剤ハスクレイ[®]の開発

— 粘土系ナノ粒子による省エネシステム用吸着剤の開発展開 —

鈴木 正哉^{1*}、前田 雅喜²、犬飼 恵一²

温室効果ガス削減が求められる状況の中、優れた省エネシステムに利用可能な吸着剤として、水蒸気吸着性能に優れかつ低温熱源を用いて再生が可能な無機多孔質物質ハスクレイを開発した。この論文では、粘土の研究と天然に存在するナノ物質の研究を経て、ハスクレイの合成に至った経緯、および省エネ用吸着剤として広く利用されるために必要な事項を示す。

キーワード：ハスクレイ、省エネ、低温再生、デシカント空調、調湿材料、合成法

Development of HASClay[®] as a high-performance adsorption material

– Developing adsorbents for energy conservation systems from a kind of clay nanoparticle –

Masaya SUZUKI^{1*}, Masaki MAEDA² and Keiichi INUKAI²

Given the need to reduce greenhouse gases, we have developed an inorganic porous material, HASClay, which possesses excellent water vapor adsorptive efficiency, and the ability to dehydrate using a low grade heat source. In this paper, we explain how the synthetic process of HASClay was developed from a study of naturally existing clay and nanomaterials, and the requirements for widespread use as an adsorption material for energy conservation.

Keywords: HASClay, energy conservation, desiccant air conditioning, moisture conditioning material, synthesis method

1 研究の目的

2015年12月にパリで開催された国連気候変動枠組条約第21回締約国会議(COP21)において、京都議定書以降の新たな枠組みとしてパリ協定が採択された。地球温暖化防止に向けた温室効果ガス削減については、日本においてもさらなる省エネが必要とされる。日本における省エネ技術は、温室効果ガスの削減が社会問題となった1990年以降革新的な技術の発展を遂げた。廃熱の利用も進み、現在100℃以上の廃熱は効率的に利用されているが、100℃未満の低温廃熱の利用技術は、今もなお求められている。

低温廃熱を利用した省エネシステムとしては、吸着剤に水蒸気やアンモニア等を吸脱着させることにより生じる発熱・吸熱を利用した吸着式ヒートポンプ(吸着式冷凍機)や、除湿を効果的に行うことによって省エネ効率を上げることのできるデシカント空調システムの二つが挙げられる。

デシカント空調は、吸着剤を含むデシカントローターを用い

て除湿を行った後に、温度を目的温度にまで下げる空調システムである。デシカント空調システムの概略図を図1に示す。除湿部分は、処理ゾーンと再生ゾーンに分かれており、

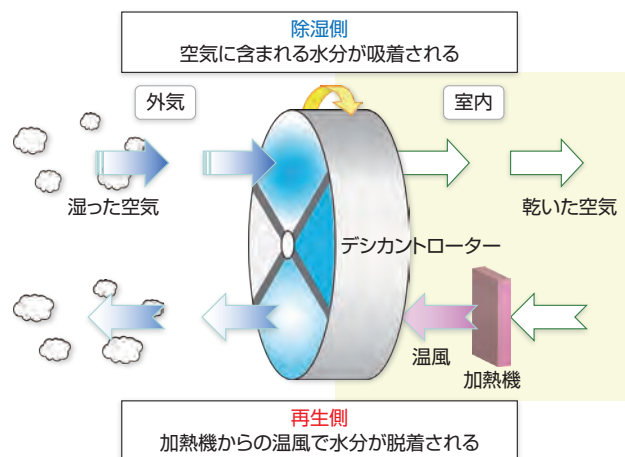


図1 水蒸気吸着剤を用いたデシカント空調概略図

1 産業技術総合研究所 地圏資源環境研究部門 〒305-8567 つくば市東 1-1-1 中央第7、2 産業技術総合研究所 構造材料研究部門 〒463-8560 名古屋守山区下志段味穴ヶ洞 2266-98

1. The Research Institute for Geo-Resources and Environment, AIST Tsukuba Central 7, 1-1-1 Higashi, Tsukuba 305-8567, Japan * E-mail: masaya-suzuki@aist.go.jp, 2. Structural Materials Research Institute, AIST 2266-98 Anagahora, Shimoshidami, Moriyama-ku, Nagoya 463-8560, Japan

処理ゾーンでは外気から取り込んだ空気の除湿を行った後に室内に供給するのに対し、再生ゾーンでは加熱機で温めた室内空気を用いて処理ゾーンで吸着した水蒸気を脱着させ再生している。吸着式ヒートポンプやデシカント空調システムの開発は1990年代には確立していたが、吸着剤としてはゼオライトやシリカゲルが用いられていたため、100℃以下の低温を用いて吸脱着が可能な吸着剤が求められていた。

そのような背景から、日本では1990年代後半から2000年代前半にかけ、40～80℃の低温で再生が可能な吸着剤の開発が行われた。AFI型あるいはCHA型の低温再生型ゼオライト(AQSOA[®])、メソポーラスシリカ(TMPS)、高分子吸着剤(タフチック[®])等の吸着剤の開発がなされた。当時粘土系ナノ物質としてアロフェンやイモゴライトも候補として挙げられており、それらの水蒸気吸着等温線を図2に示す^{[1][4]}。図2の水蒸気吸着等温線からわかるように、吸着等温線は大きく分けて二つに分類され、低温再生型ゼオライトやメソポーラスシリカのように、ある相対湿度範囲において急激な立ち上がりを示すS字型の等温線を示すものと、高分子吸着剤やアロフェンのように、急激な立ち上りを示さず、相対湿度と水蒸気吸着量が直線的な関係を示す直線型とがある。吸着式ヒートポンプでは、システムにおける作動環境温度、廃熱温度、冷水温度が制御されており、それら

3つの温度によって吸着剤の稼動湿度範囲が決まることから、吸着剤としては、稼動湿度範囲内に急激な立ち上がりを含むS字型の吸着剤の方が適している。一方デシカント空調は、さまざまな湿度の空気を取り込むため、幅広い湿度範囲で吸着が可能な直線型の吸着剤の方が適している。

このような状況において、①吸着式ヒートポンプは、すでに普及している吸収式ヒートポンプに比べて装置が2倍程度大きくなってしまいメリットが感じられないこと、②これまで手がけてきたアロフェンおよびイモゴライトの吸着等温線が中湿度領域において直線型を示すことから、デシカント空調をターゲットとし、高分子吸着剤と同等の性能を有する無機水蒸気吸着剤の開発に挑むことに至った。

2 初期の開発経緯(1990年代～2005年)

2.1 土壌中に存在するナノ粒子

著者らが所属していた旧工業技術院名古屋工業技術研究所は、昭和27年に設立されて以来、セラミックスや金属を中心とした研究を行っていたが、設立時に統合された研究所の一つである陶磁器試験所は、第6部(後にセラミックス応用部)に引き継がれ、その後も窯業に関する研究が進められてきた。著者らは、当時セラミックス応用部原料技術研究室に所属しており、窯業原料となる粘土についての研究を行うとともに、粘土の有する多孔質を利用した研究を行っていた。その粘土の中で、興味深い形態を有するものがアロフェンやイモゴライトであった。

ナノカプセルやナノチューブというと、C₆₀フラーレンやカーボンナノチューブがすぐに思い浮かぶが、火山灰に由来する風化土壌の中にもナノカプセルやナノチューブが存在する。それらは、アロフェンおよびイモゴライトという物質であり、アロフェンは直径3.5～5.0 nmのナノカプセルの形を、イモゴライトは外径1.8～2.2 nm・長さ数十nm～数μmのナノチューブの形をしている。アロフェンおよびイモゴライトの構造模式図を図3に^{[5][6]}、透過型電子顕微鏡写真を図4に示す^[7]。アロフェンおよびイモゴライトの基本構造は、水酸化アルミニウムからなるギブサイトシートの内側に、頂点が水酸基となっているSiO₄四面体が底面の3個の酸素原子をアルミニウムと共有する形で結合している。この構造はSi-O-Si結合を含まず、ケイ素と結合したギブサイトシートの酸素原子距離はかなり短くなっている。このミスフィットによりギブサイトシートが湾曲しアロフェンおよびイモゴライトの構造体を形成している。

アロフェンおよびイモゴライトは、軽石や火山灰等火山噴出物に由来する土壌にしばしば見られることから、1990年頃までは主に土壌学の分野において研究がなされてきたが、その後、触媒としての機能やガス貯蔵物質としての検

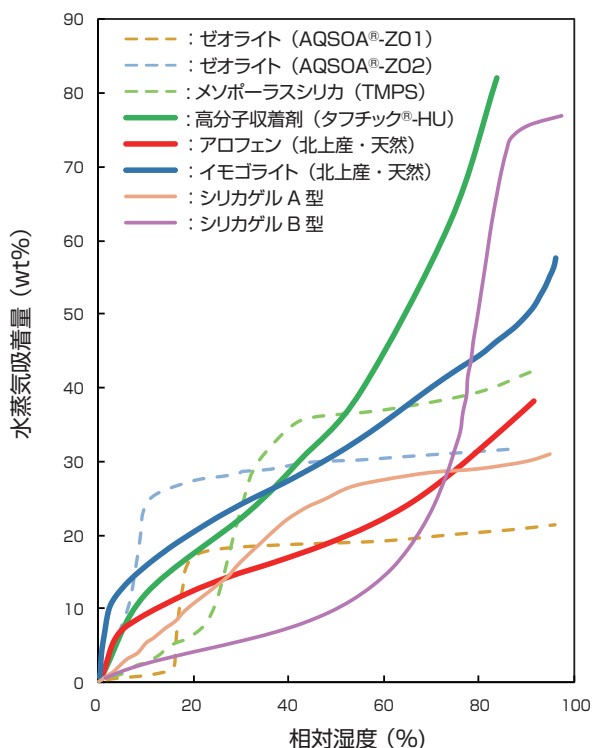


図2 低温再生可能な吸着剤の水蒸気吸着等温線 (AQSOA[®]-Z01^[2]、AQSOA[®]-Z02^[2]、TMPS^[3]、タフチック[®]-HU^[4])

討がなされた。これらはナノサイズの特異な形状と、高い比表面積を有しているばかりでなく、水との親和性及び吸着能力にも非常に優れているため、有害汚染物質吸着剤、生活環境の湿度を自律的に制御する調湿材料、さらにはポリマーナノコンポジットとしての応用や、医療分野への応用が検討されている^[8]。

2.2 アロフェンを用いた調湿建材の開発

日本の家屋は、従来木造土壁建築により調湿性、防露性、防かび性の良い建築物が建てられていたが、建築物の高気密化が進められ結露による問題が生じた。それにより空調設備を必要としていたが、省エネや設備の観点から建材自体に調湿機能を持たせた調湿建材の開発が行われた。

その調湿建材として用いられたのがアロフェンであり、アロフェンは、湿度が高くなると吸湿し、湿度が低くなると放湿することから、人が快適に生活できる湿度範囲に保つあるいは近づけることができる。このアロフェンを用いた調湿タイルの開発を、企業と共同で行い実用化した^[9]。このアロフェンを用いた調湿タイルは、産総研中部センターの建物にも使用されている。

2.3 イモゴライトの開発

イモゴライトは、天然に存在するナノチューブであるが、

天然に存在する量は極めて少ないため、合成を行う必要があった。合成自体は1977年にFarmerらによってすでになされているが、希薄濃度での合成であったため、合成工程に脱塩工程を加えることにより従来よりも10倍程度高濃度での合成に成功した^[10]。しかしそれでも1Lの溶液を乾燥させても数g程度しか回収できず、生産効率性としては一般の粘土系合成品と比べて一桁以上少ないものであった。一方イモゴライトについて吸着式ヒートポンプ用熱交換剤としての評価を水和熱測定によって行ったところ、40℃の再生でも優れた能力を有することを明らかにしたが^[11]、実用的な評価を行うには至らなかった。

3 新規吸着剤の開発過程（2005年～現在）

3.1 イモゴライトからの脱却

2003年までに、イモゴライトの合成およびヒートポンプ蓄熱剤としての評価を終えた後、ナノチューブの利用としてのさまざまな応用も見据え、実用化および新たな用途開発に向けた活動を開始した。

その最初のきっかけとして2004年にJSTから委託を受けた一般社団法人新技術協会の調査委託により「イモゴライト合成・応用技術研究会」が立ち上げられ、環境対

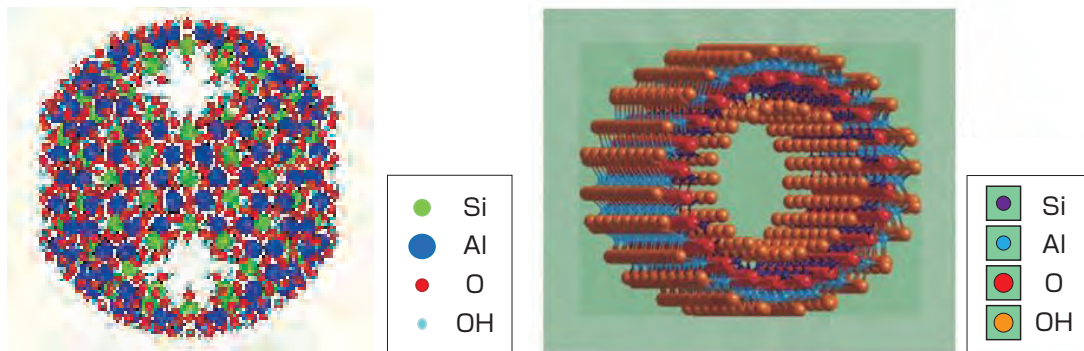


図3 アロフェンおよびイモゴライトの構造モデル(左:アロフェン^[5]、右:イモゴライト^[6])

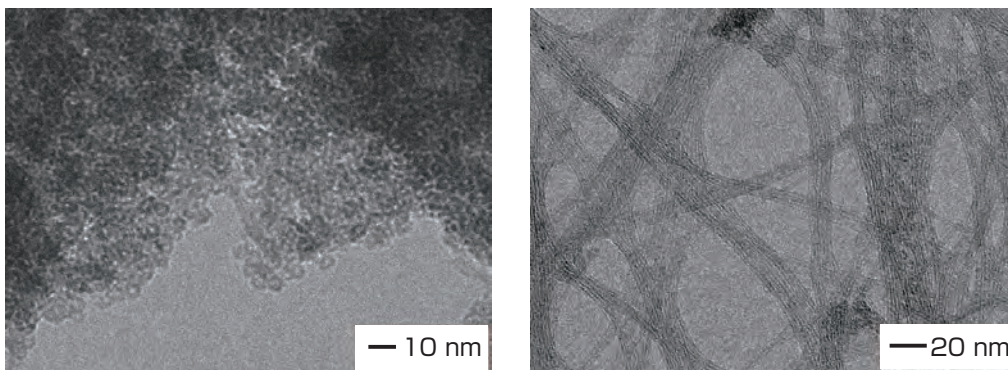


図4 アロフェンおよびイモゴライトの電子顕微鏡写真(左:アロフェン^[7]、右:イモゴライト^[7])

策技術分野・省エネ対策技術分野・生活環境分野についての検討が行われた。また2006年には中部センターにて立ち上げた「イモゴライト研究会」、そして国際ナノテクノロジー総合展・技術会議（通称、nano tech 展）ナノテックへの出展等展示会へも積極的に参加させていただき機会を頂き、企業からさまざまな声を聴かせていただくきっかけを頂いた。

イモゴライトの開発分野として、従来から検討してきたデシカント空調や調湿建材のみならず、繊維との複合化、ゴムとの複合化、細胞固定化剤、香りのリリースコントロール等、著者らには想像できない世界が多くあることがわかった(図5)。またイモゴライトは、ナノチューブであることから、その生体への安全性評価として、北海道大学と共同研究を行った。

多くの企業と話し合いや共同研究を行った結果、得られた重要なポイントとして、以下の項目が挙げられる。

- ・性能がどれだけ良くても、実験室レベルで合成ができる状況に留まっていて、将来的に企業から販売できる体制の見込みがないと、利用する側の企業として販売を見据えた評価を行うことは難しい。
- ・実験室レベルでいくら合成できたとしても、製造メーカーにおいては工業的な規模での合成が可能な合成法でな

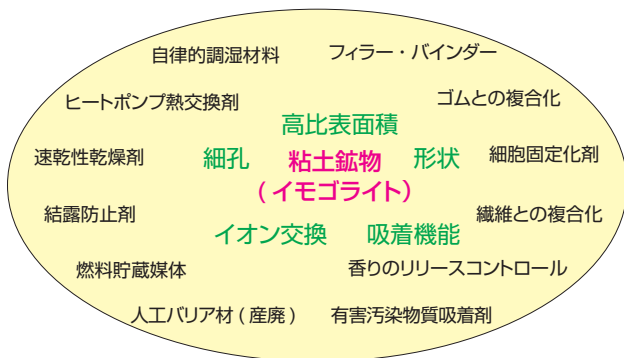


図5 イモゴライトを用いた利用分野

いとトンレベルでの生産は厳しい。

・性能が良くても、価格が高いと用途範囲が狭まれ、社会への広い普及は見込めないことや、コストの観点から他の物質と混合して利用するため当初の性能が発揮できない。(かろうじてコストが高くても展開できるのは医療分野だけであった。)

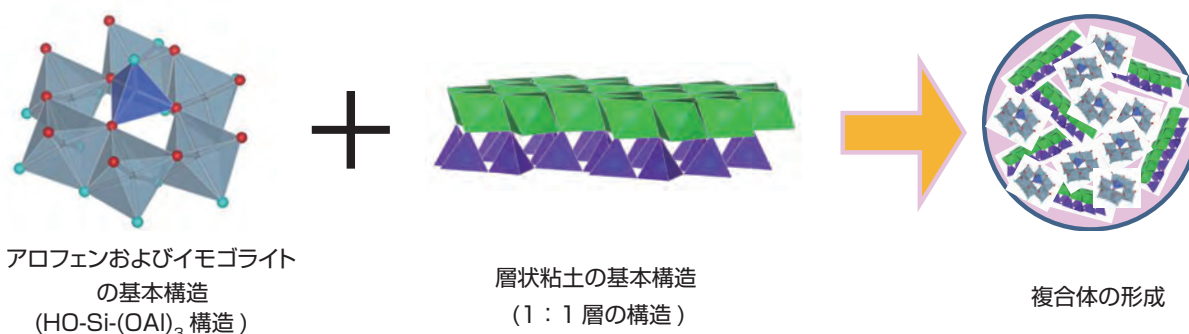
・アスベストの問題事例があることも含め、イモゴライトの物性や乾燥後の形状を伝えても、ナノチューブに関する安全性については、懸念を頂いている。

以上の結果を踏まえ、どんなに性能が興味深く、また国プロに十分提案できるだけの開発ニーズがあったとしても、産総研である以上研究レベルで留まっては意味がなく、コスト的に見合いかつ将来的に実用化につながる材料開発を行うことが必要との結論に達し、医療分野以外のイモゴライトの研究を終えることとした。

3.2 目標の条件を設定した新規吸着剤の開発

上記に述べたイモゴライトでの研究を糧に、次の材料開発を行うにあたっては、アロフェンおよびイモゴライトの基本構造であるHO-Si-(OAl)₃構造と層状粘土の単位層とによる複合体構造を形成する可能性を想定して検討を行った。この新規吸着剤の構造形成模式図を図6に示す。この構想における背景として、アロフェンおよびイモゴライトの基本構造であるHO-Si-(OAl)₃構造は、Si/Alモル比が0.5となるように調整したケイ酸水溶液とアルミニウム水溶液を混合した時点で形成する^[12]。そこで、Si/Alモル比をさらに増大させることでモル比が1.0である層状粘土の1:1層も形成することが可能となり、両者の構造を有する複合体が形成される可能性があると考えた。

その一方で、コストおよび量産が可能となる収率の目標値を設定した。販売価格としては、吸着剤として世間に広く利用されているシリカゲル(100円/kg程度)とゼオライト(1,000円/kg程度)の間の価格で販売されることを目標とした。そのために必要な合成条件を含めた最低限の事項を先に決め、開発にあたることとした。以下にその項



アロフェンおよびイモゴライトの基本構造 (HO-Si-(OAl)₃構造)

層状粘土の基本構造 (1:1層の構造)

複合体の形成

図6 新規吸着剤構造形成模式図

目を示す（図7）。

- ①合成コストの観点から、原料コストの安い物質を用いて合成が可能とする。最終的には水ガラス、硫酸アルミニウム、水酸化ナトリウムを原料として合成可能となるようにする。
- ②トンレベルでの工業的な合成が可能となるよう、加熱温度が100℃未満で一般的に普及しているゼオライトの合成法にて行えるようにする。
- ③1日に1サイクルで合成可能な方法とする。
- ④合成効率（収率）を、加熱時の濃度として1 Lの溶液に対して乾燥後の固形分量が100 g以上であるようにする。

上記の①～④のように条件を拘束することにより、検討するパラメーターは少なくなるが、その中で最も重要なパラメーターをSi/Alモル比とした。

このような条件を設定した上で、さらに性能として相対湿度60%における吸着量が30 wt%を超え吸着等温線が直線型である物質の合成を試みた。その結果、最終的にハスクレイ[®] (HASClay[®]) という優れた水蒸気吸着剤を合成するに至った^[13]。

このハスクレイ[®]の命名の由来は、X線回折図形において、非晶質な含水アルミニウムケイ酸塩 (HAS: Hydroxyl Aluminum Silicate) のピークと層状構造は示さないものの粘土のシートに由来するピーク (Clay) が見られること、また生成物は2種類の混合物でなく1種類の生成物からなることから、HASとClayの複合体とみなし、HASClayと名付けた。またハスクレイの性能は当初の目標値であった相対湿度60%における吸着量30 wt%を大きく超える45 wt%程度であったことから、将来的な吸着剤としての有望性を鑑み、登録商標の権利化を行った。

3.3 ハスクレイの構造の探求と性能による区分

しかしハスクレイ[®]に辿りつくまでには、2年以上の長い時間を要した。最初にハスクレイ[®]のきっかけとなる物質（ハスクレイグレードⅢ：以下ハスクレイGⅢ）の合成が可能となったが、粉末X線回折等通常の分析法では、アロ

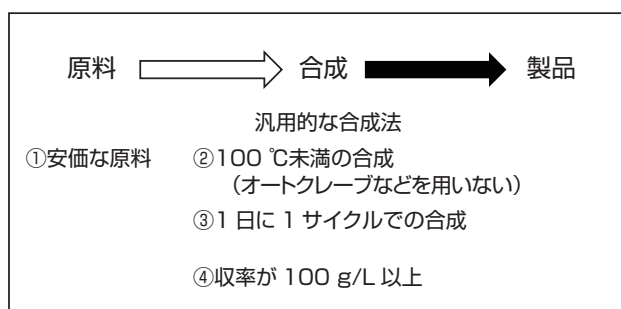


図7 新規吸着剤の合成に必要な条件

フェンやSi/Al系非晶質物質との違いを識別することができず、かろうじて固体NMRによる違いを示すことが可能という状況であった。

この物質の構造を明らかにするため、当初3.2節で示した制限を一旦はずし、物質の同定を行うことに研究をシフトした。合成工程では、イモゴライトの高濃度合成においては不可欠であった遠心分離による塩化ナトリウムや硫酸ナトリウム等の塩類の除去や、98℃以下で行っていた合成温度を110℃以上に上げての検討を行った。その結果、塩類除去を行うことにより、水蒸気吸着性能が向上し（ハスクレイグレードⅡ：以下ハスクレイGⅡ）、さらに塩類を除去し200℃で4時間加熱することにより、非晶質アルミニウムケイ酸塩と低結晶性粘土の複合体からなる最も高性能なハスクレイ[®]（ハスクレイグレードⅠ：以下ハスクレイGⅠ）という、粉末X線回折図形からはっきりと識別できる物質の発見に至った。またハスクレイGⅡおよびⅢは、98℃で40日加熱すると、ハスクレイGⅠになることから、別名ハスクレイ前駆体と称した。

ハスクレイGⅠとハスクレイGⅢについて、それぞれの粉末X線回折図形を図8に^[13]、²⁹Si-NMRスペクトルを図9に^{[14][15]}、透過型電子顕微鏡写真を図10に示す^{[14][16]}。

粉末X線回折において、ハスクレイGⅠでは、 $2\theta = 21^\circ$ と 35° 付近に層状粘土鉱物の(*hk*0)の反射に相当するブロードなピークと、 $2\theta = 26^\circ$ と 40° 付近の非晶質アルミニウムケイ酸塩に特徴的であるブロードなピークの2種類のピークが見られる。それに対し、ハスクレイGⅢでは、 $2\theta = 26^\circ$ と 40° 付近に見られる非晶質アルミニウムケイ酸塩に特徴的なブロードなピークのみが見られる。

次に²⁹Si-NMRスペクトルにおいて、ハスクレイGⅠでは、-78 ppmの鋭いピークと-86、-110 ppmのブロードなピー

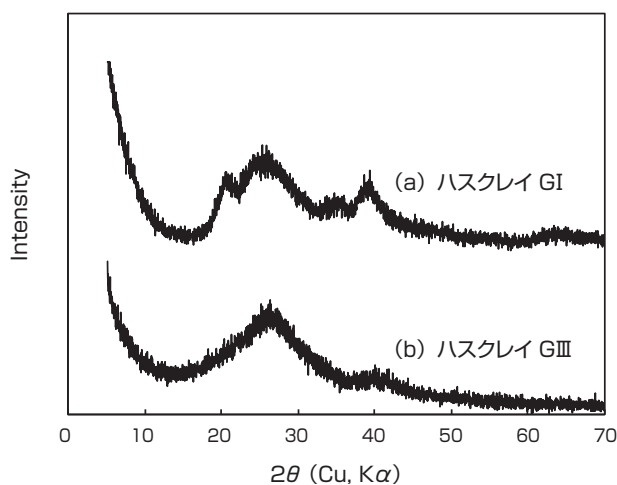


図8 ハスクレイの粉末X線回折図形 (左：ハスクレイGⅠ^[13]、右：ハスクレイGⅢ^[13])

クが見られ、-78 ppm の鋭いピークは、アロフェンおよびイモゴライトと類似の構造に起因するピークであり、残りの-86 ppm のピークはバーミキュライトのような層状アルミニウムケイ酸塩の構造に相当するピーク、および-110 ppm のピークは Si 四面体においてすべて Si-O-Si の結合となる構造に起因するピークが示されていた。またハスクレイ G III では、²⁹Si-NMR スペクトルにおいてアロフェンおよびイモゴライトと類似の構造に起因する-78 ppm に鋭いピークを示し、もう一つはバーミキュライトのような層状アルミニウムケイ酸塩の構造に相当する-86 ppm のピークが示されていた。

そして透過型電子顕微鏡観察において、ハスクレイ G I は約 10 nm 程度のサイズの粒子からなるのに対し^[14]、ハスクレイ G III は 2-3 nm のサイズを有するアロフェンのような中空球状粒子と 2-10 nm のサイズの粒子からなっている^[16]。

このようにハスクレイ G III の粉末 X 線回折図形は、非晶質アルミニウムケイ酸塩の回折パターンを示しており、透過型電子顕微鏡における観察においても、他の非晶質アルミニウムケイ酸塩と区別することができない。この非晶質ア

ルミニウムケイ酸塩における差別化を図ったのが固体 ²⁹Si-NMR スペクトルであり、アロフェンおよびイモゴライト構造に由来するピークと、粘土の構造に由来する二つのピークを有することを示した。

合成された 3 種類のハスクレイの区分と比較を表 1 に、それらの水蒸気吸着等温線を図 11 に示す。ハスクレイの性能において、加熱前に脱塩を行うことにより性能が向上するのは、イモゴライトの形成と関係があると推測される。イモゴライトの合成においては、塩化物イオン等の陰イオンが存在するとナノチューブの成長が阻害されることが知られている^[10]。このことからイモゴライトのような構造がある程度発達するためには、陰イオンを除く必要があると推測される。

ところで、この 200 °C での加熱というものは、イモゴライトを研究してきた者にとってはタブーであった。それはイモゴライトを合成する際に 120 °C 以上加熱を行うと分相しイモゴライトが生成できないという事実を知っていたからである^[17]。それを救ったのは、アシスタント職員の「ハスクレイグレードIIIを高温で加熱したらどうなるのですか？」の一言

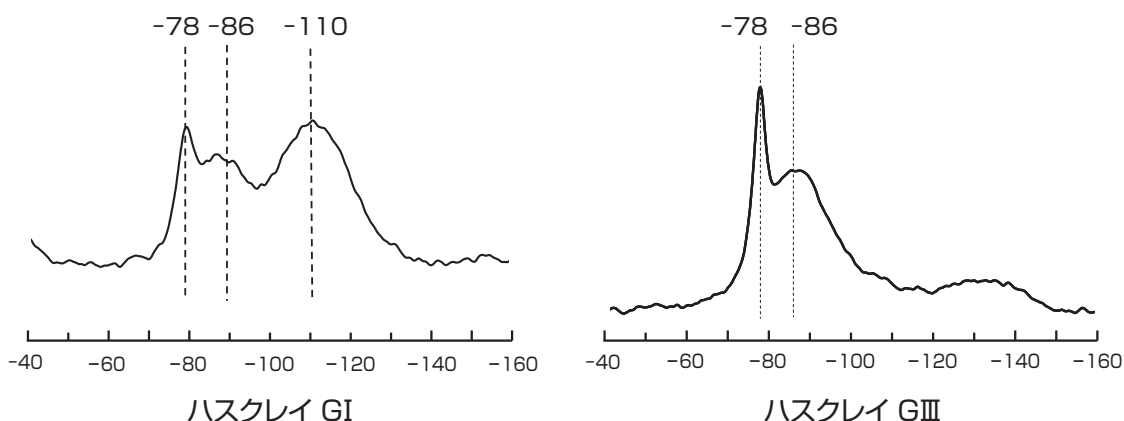


図 9 ハスクレイの ²⁹Si-NMR スペクトル (左:ハスクレイ G I^[15]、右:ハスクレイ G III^[14])

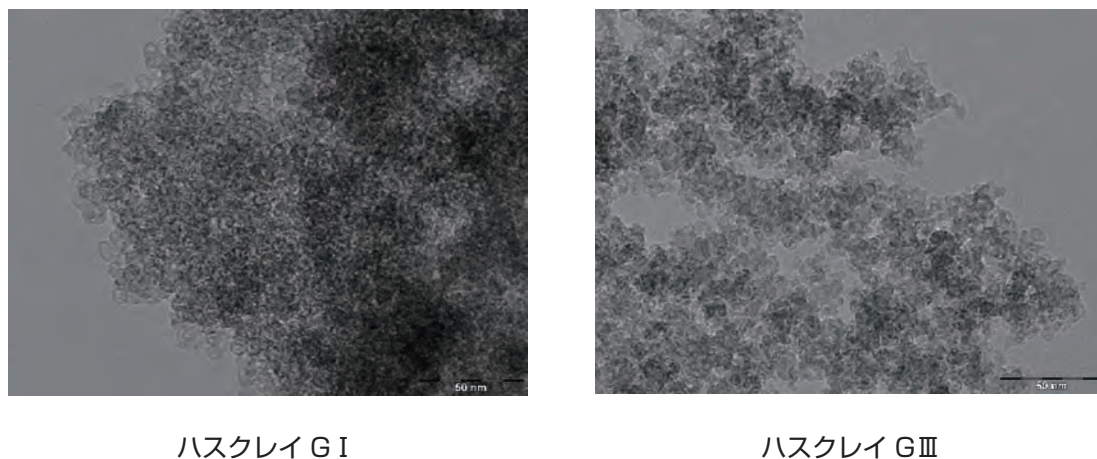


図 10 ハスクレイの透過型電子顕微鏡写真 (左:ハスクレイ G I^[16]、右:ハスクレイ G III^[14])

表1 ハスクレイの区分と比較

名称	合成温度	加熱前脱塩	製造コスト	比表面積
HASClay [®] -GI	150 ~ 200 °C	あり	高い	750 ~ 850 m ² /g
HASClay [®] -GII	80 ~ 100 °C	あり	やや低い	550 ~ 650 m ² /g
HASClay [®] -GIII	80 ~ 100 °C	なし	低い	450 ~ 550 m ² /g

であり、そのときプロジェクトがほぼ終わりにかけていて時間的に余裕があったため、実際に分相することを確認するつもりだったのが、逆に新物質の発見となった。このときに重要だと思ったことは、これまでの経験をそのまま類推して捉えてはいけないこと、そして素人のアイデアや意見は拒否せず取り入れることである。しかしハスクレイグレードIを発見するまでに、ハスクレイグレードIIIの発見から1年以上の年月を経ている。

4 吸着剤開発後のシナリオ

4.1 初期の製品化における産総研の役割

優れた吸着剤の開発は可能となったが、工業的な大量合成においてはその合成方法の簡便さから、当面ハスクレイグレードIII品での市場化を進めることとなった。

当初の一番の目的であった、デシカントローターでの検討は、イモゴライトを用いてデシカントローターを作成したという企業との共同研究の中で、新物質ハスクレイグレー

ドIIIにて検討を進めることとなった。粉体として1 kg程度までは問題なく合成もでき、紙すきとしてのテストでよい結果が得られていた。しかし次の段階は、実際に紙を漉いてローターを作成する段階へと移行したが、そのときに必要な量は粉体として40 kgであった。合成メーカーに依頼しても引き受けてもらえるかどうか分からないことに加え、時間的に半年以上かかることが予想されたため、産総研にて合成を行うことになった。1バッチで1 kgの合成が可能であることは確認済みであったが、加熱合成後の洗浄にかかる時間がネックになり、最終的には「水ひ」（この場合ハスクレイと大量の水を混合した後静置することにより、容器内に重力で沈んだハスクレイと水を分離する洗浄法）により行うことにより解決したが、大量の合成を繰り返し行うことによって、ハスクレイの合成において必要なコツを得ることができたことは大きな収穫であった。最終的には、約8カ月の間に40 kgの合成を3回行った。その結果、デシカントローターとして良い性能が出そうなことから、イモゴライトの合成を担当していただいた企業に依頼したところ早くハスクレイの合成を引き受けていただいた。いずれもまだプレスリリースを行う前の段階であったが、この時点で合成を行う企業と合成品を利用する企業とが動き出していたことは、その後の展開において重要であった。

ハスクレイを合成企業から提供できる状況が進みつつあることは、その後のプレスリリースを行うにあたって、非常に重要な要素であった。

デシカントローターの開発にあたっては、産総研が吸放出性の優れた素材の合成法を開発、合成メーカーがトンオーダーでの合成も可能となる大量合成法の開発とデシカントローター作製にあたって適切な粒子分布となるような粉砕の調整、そしてデシカントローター製作メーカーでは、合成メーカーから供給されるハスクレイ前駆体を用いて高性能なローターの作製を行うという枠組みで開発が行われた。

4.2 用途拡大に向けた展開

当初ハスクレイの開発は、デシカント空調用吸着剤として開発を行ったが、水蒸気の吸着剤に優れていることから、デシカント空調以外の用途も検討を進めてきた。

中でも調湿建材としての評価では、ハスクレイと石膏を

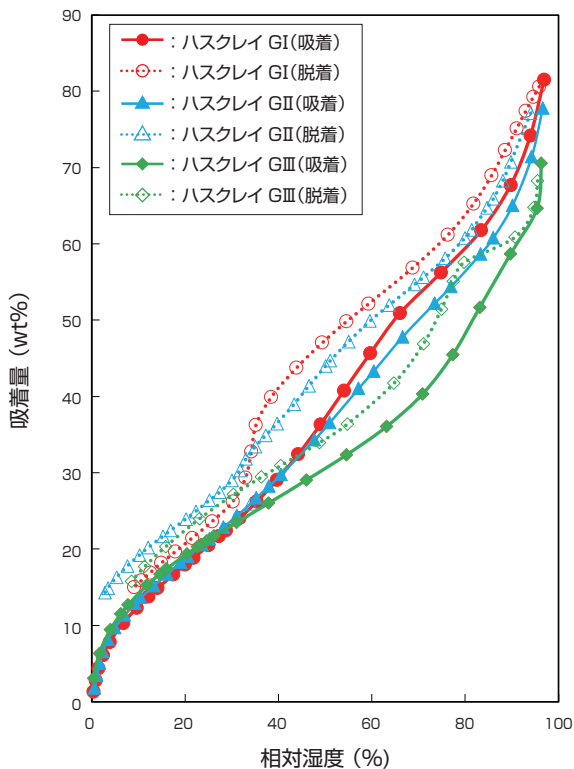


図11 ハスクレイの水蒸気吸着等温線

配合した内装仕上材を施工した結果、冷房用消費電力量を低減できることを実証した^[18]。産総研中部センターの環境調和型建材実験棟にて実証時の施工の様子を図12に示す。この調湿建材の評価において、テストピースだけでなく、部屋としての調湿性能を評価まで行っていることは研究所レベルではあまり例がなく、実際の使用に近い形で評価できることは重要なことであるが、これは2.2節にて示したアロフェンを用いた調湿建材の研究を行った経験を有していることが大きかった。

調湿建材の研究においては、合成メーカーで合成されたハスクレイ前駆体を供給し、そのハスクレイ前駆体を用いて、産総研中部センターの環境調和型建材実験棟にて施工、そしてその性能評価を産総研が行う体制にて進められた。

また二酸化炭素の吸着評価においては、広く一般に用いられているゼオライトと比較して、大気圧以上の圧力において吸着量が多いことを示した^[19]。二酸化炭素の吸着については、イモゴライトを用いて、高压条件下にて二酸化炭素を貯蔵できる物質としての開発を依頼されていた背景がある。

4.3 市場拡大に向けた展開

上記のように、水蒸気および二酸化炭素における吸着性能を示すことができたこと、またハスクレイの企業による生産やデシカントローターの製作見込みも立ったことから、さらなる幅広い市場拡大に向け、プレスリリースを行った。水蒸気についてはハスクレイグレードIのデータを用い2008年10月に、二酸化炭素についてはハスクレイグレードIIIのデータを用い2008年12月に行った。

プレスリリース後の反応は大きく、特に水蒸気の吸着については関心が高く、数多くの問い合わせを受けた。一方二酸化炭素については、製鉄・セメント等の二酸化炭素排出量の多い企業からの問い合わせはあったが、それ以外は教育系等のサイエンス雑誌からの問い合わせが多かった。

外部からの要望については、内部では想定できない内容が多く、共同研究を経て共同での特許出願も進めた。一



図12 ハスクレイ含有内装仕上材の施工の様子（於：産総研中部センター）

つの素材そして一つの応用は想定可能であるが、それ以外については外部と連携を図ることの重要性を感じた。プレスリリースを行ってから1年後のハスクレイの利用展開について図13に示す。図5に示したイモゴライトを用いた利用分野と図13に示したハスクレイを用いた利用分野は基本的に同じであるが、より詳細にイモゴライトとハスクレイを比較すると、水蒸気の吸着においてイモゴライトは低湿度領域と高湿度領域において吸脱着量が多く、ハスクレイは中湿度領域において吸脱着量が多いことから、よりデシカント空調用に適した材料となっている。その一方で、イモゴライトの形状はチューブ状であるのに対し、ハスクレイの形状は粒状であるため、イモゴライトの用途として検討されていたフィラーとしての利用は、ハスクレイではできないことになる。

また二酸化炭素を用いたビニールハウス栽培での光合成促進は、衝撃的な研究であった。一般に二酸化炭素の回収・利用は、地球温暖化防止のための二酸化炭素排出削減であることが多いが、農業分野での二酸化炭素利用は、地球温暖化防止のためではなく、純粋に生産性の向上と品質の向上のためであった。幸運にもイチゴの品種開発および栽培の達人である奈良県農業研究開発センターの方と一緒に開発を行うことができ、公的資金の獲得を通じて、従来にない二酸化炭素回収・利用システムの開発にまで至った^[20]。公的資金申請時では、ハスクレイを用いて二酸化炭素を貯留すると明言していたが、効率性から研究開発途中にゼオライトに変える決断もプロジェクトの成功であったと思える。

この二酸化炭素の回収・利用に関する研究体制は、産総研が二酸化炭素の回収にあたって適切な材料の選定、奈良県農業総合センターおよび農研機構東北農業研究センターが二酸化炭素施用の効果をイチゴ、バラ、トルコギキョウで検討し、企業が排ガスの温度を下げる熱交換や二酸化炭素貯留層等システム全般の製作、およびNOx・SOx除去装置と除湿システムの構築を担当し、開発が進められた。

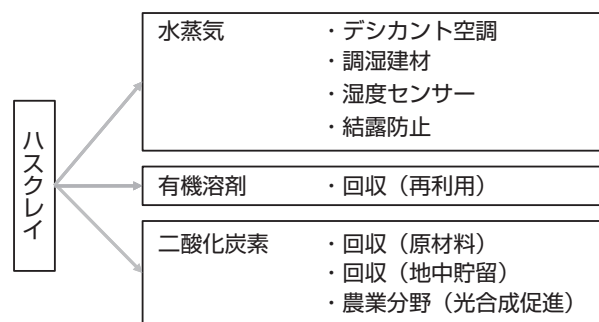


図13 ハスクレイを用いた利用分野

5 今後の課題

これまでハスクレイの開発および現在までの応用展開について述べてきたが、これら一連のフローを図14に示す。このフローを振り返っても感じるが、もしいきなりハスクレイの発見から始まっていたら、今のようなしっかりとした体制の構築は難しかったと思われる。粘土鉱物の研究、そこから発展した調湿材料と天然土壌中のナノ物質の研究、そしてイモゴライトの合成と用途開発。これらの経緯を経て初めて達することができたものであり、かつそれまでの経験が生きているからこそ今があると思われる。

しかし、ハスクレイはまだ大きな社会貢献へと結びついていない。ハスクレイを広く利用できるようにするため、現時点での課題は、ハスクレイ粉体から利用しやすい形態へ代えることである。造粒体の製造は必須であり、デシカントローターもさまざまな要望に応えられるようにすることが必要である。

そして今後の展開として、大きく2点挙げられる。材料としては、当初の新素材開発の目標であったハスクレイGIと同等の性能を有する吸着剤を、100℃以下の低温でかつ安価な材料にて大量合成できる物質を見出すことである。またハスクレイの生産量を増加させるためにも、新たなシステムを開発し、新規産業を構築していくことが必要である。ある大学の先生に、「材料を開発したものが、その材料を一番よく知っている。だから材料を開発したものが、良いシステムを開発する一番近いところにいる」と言われたことがある。

当初の目的を達成するべく材料の開発を今後も行うとともに、材料を普及させるための新たなシステムの設計・構築に今後も臨んでいく。

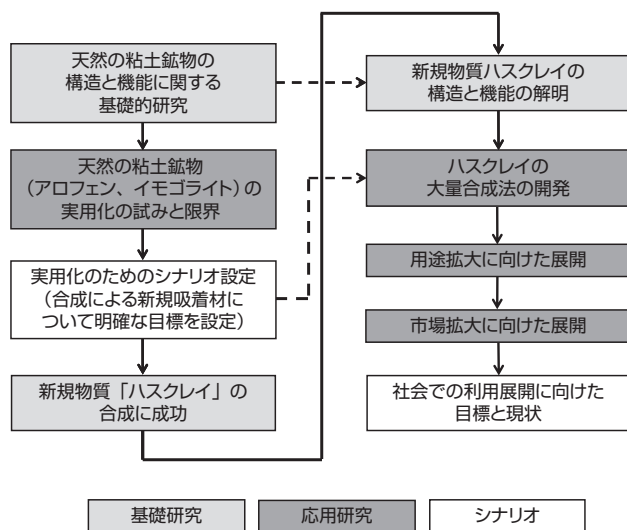


図14 ハスクレイの開発および現状までのフロー

参考文献

- [1] 鈴木正哉: 吸着式熱エネルギーシステムにおける低温再生型熱交換材の開発と現状, *J. Society Inorganic Materials, Japan*, 14, 383–389 (2007).
- [2] 三菱樹脂株式会社: ゼオライト系水蒸気吸着剤, https://www.mpi.co.jp/products/industrial_materials/im010.html, 閲覧日2016-03-25.
- [3] 太陽化学株式会社: 金属ナノ粒子担持メソポーラスシリカ, <http://taiyo-chem.com/2008/10/14/tmpsfunc>, 閲覧日2016-03-25.
- [4] 日本エクスラン工業株式会社: 機能性微粒子, <http://exlan.co.jp/products/beads/index.html>, 閲覧日2016-03-25.
- [5] Z. Abidin, N. Matsue and T. Henmi: Dissolution mechanism of nano-ball allophane with dilute alkali solution, *Clay Sci.*, 12 (4), 213–222 (2004).
- [6] AIST Today: ナノチューブ状アルミニウムケイ酸塩の高濃度合成法, 3 (11), 36 (2003).
- [7] 日本粘土学会編: アロフェン・イモゴライト, *粘土ハンドブック第3版*, 技報堂出版, 88–92 (2009).
- [8] 鈴木正哉: アロフェン・イモゴライトの合成と応用, *粘土科学*, 50 (2), 81–87 (2011).
- [9] 福水浩史, 横山 茂: アロフェン系調湿建材に関する研究, *日本建築学会技術報告集*, 10, 21–24 (2000).
- [10] 鈴木正哉, 大橋文彦, 犬飼恵一, 前田雅喜, 渡村信治: 無機溶液からのアロフェン・イモゴライトの合成, *粘土科学*, 40, 1–14 (2000).
- [11] 鈴木正哉, 大橋文彦, 犬飼恵一, 前田雅喜, 渡村信治, 溝田忠人: アロフェン・イモゴライトの水和エンタルピー測定と熱交換材としての評価, *日本セラミックス協会誌*, 109, 681–685 (2001).
- [12] 鈴木正哉, 平館俊太郎: イモゴライトの合成過程におけるケイ素とアルミニウムの化学状態変化, *第50回粘土科学討論会講演要旨集*, 154–155 (2006).
- [13] 鈴木正哉, 前田雅喜: 土系無機多孔質材料によるデシカント空調用吸着剤の開発, *日本冷凍空調学会論文集*, 29 (1), 89–96 (2012).
- [14] M. Suzuki, R. Nakanishi, K. Inukai, M. Maeda, S. Hiradate and K. Tsukimura: A new amorphous aluminum-silicate: High performance adsorbent for water vapor and carbon dioxide, *Trans Mat. Res. Soc. Japan*, 34 (2), 367–370 (2009).
- [15] 鈴木正哉: ハスクレイ, デシカント空調システムの基礎理論と最新技術, S&T出版, 92–100 (2015).
- [16] 産総研: 安価な高性能無機系吸放出材を開発, プレスリリース, 掲載日2008/10/08.
- [17] 鈴木正哉: イモゴライトの生成温度領域と生成速度について, *日本鉱物科学会講演要旨集*, 163 (2001).
- [18] 前田雅喜, 犬飼恵一, 鈴木正哉: 結晶性粘土と非晶質アルミニウムケイ酸塩複合体の実用化に関する研究—内装建材への応用—, *第57回粘土科学討論会講演要旨集*, 174–175 (2013).
- [19] 鈴木正哉, 池田智英子, 田尻耕治, 犬飼恵一, 前田雅喜: 気圧以上の圧力に依存して吸着・脱離可能な二酸化炭素吸着剤, 特許第5229916号 (2013).
- [20] 鈴木正哉: 加温機排気中の二酸化炭素回収・精製再利用システムの開発, *二酸化炭素の直接利用最新技術*, エヌ・ティー・エス出版, 55–63 (2013).

執筆者略歴

鈴木 正哉（すずき まさや）

1996年東京大学大学院理学研究科（鉱物学専攻）修了後、同年工業技術院名古屋工業技術研究所セラミックス応用部に入所。2001年産総研地圏資源環境研究部門に異動、現在同部門地圏化学研究グループ長。名工研入所以来、低結晶性粘土（イモゴライト）および非晶質物質の生成・合成と吸着に関する研究に従事。天然での現象を基に高レベル放射性廃棄物処分におけるコロイドの移行や省エネに向けた熱の有効利用に関する応用研究を展開。この論文では、合成および二酸化炭素の吸着に関する研究を担当した。



前田 雅喜（まえだ まさき）

1984年愛知教育大学卒業、同年名古屋大学アイソトープ総合センター勤務後、1988年名古屋工業技術試験所入所、窯業原料および調湿建材等に関する研究に従事。2002年東京工業大学博士（工学）取得、2015年より産総研構造材料研究部門循環材料グループ上級主任研究員。この論文では、調湿建材および水蒸気の吸着に関する研究を担当した。



犬飼 恵一（いぬかい けいいち）

1990年名古屋大学大学院理学研究科化学専攻修士課程修了。同年工業技術院名古屋工業技術試験所セラミックス応用部入所。2001年北海道大学で博士号（理学）取得。現在産総研構造材料研究部門材料表面グループ主任研究員。名大では、生物無機化学を専攻し、名工試入所後、人工粘土（カオリナイト）、セピオライトの有効利用、博士課程では、粘土LB膜の作成等、粘土鉱物に関わる研究に従事。産総研では、省エネ対策としてのイモゴライト・ハスクレイの研究に取り組んでいる。この論文では、窒素吸着および有機溶剤の吸着に関する研究を担当するとともに、イモゴライト研究会の担当を行った。

**査読者との議論****議論1 全体について**

コメント（富樫 茂子：産業技術総合研究所）

天然の粘土鉱物の構造や機能に関する基礎的な研究成果をベースとして、粘土鉱物の社会での新規利用を実現するために、明確な目標を設定したシナリオにより、合成粘土鉱物ハスクレイを開発し、企業との共同研究を通じて実用化に至った展開が示されています。

天然の粘土鉱物の利用の限界に気づいた後、合成へシフトし、合成された新規物質ハスクレイの構造や機能を解明するために、一旦基礎的な研究に戻したことが、その後のハスクレイの合成方法の改善やその機能の利用分野の拡大の実現に結びついています。

このように、明確な目標のあるシナリオを設定した上で、柔軟に基礎と応用の間を行き来しつつシナリオを展開して、企業との共同研究を通じて、利用の範囲を広げており、シンセシオロジー論文として高く評価できます。

コメント（清水 敏美：産業技術総合研究所）

この論文は、非晶質アルミニウムケイ酸塩と低結晶性粘土の複合体からなるハスクレイ®とよぶ無機多孔質物質の開発経緯とデシカント空調用吸着剤等への応用について述べています。天然の

ナノ構造吸着剤であるアロフェンやイモゴライトに限界を感じ、それらから脱却し、新たな吸着剤開発に対する多くの要求性能を克服してきたシナリオが時系列に整理されています。省エネ用吸着剤としての要求性能を安価な原料、合成コスト、大量生産、吸着性能の観点から解決した興味ある研究開発シナリオが述べられており、シンセシオロジーにふさわしい内容と言えます。

議論2 シナリオの展開について

コメント（富樫 茂子）

記述されている全体のシナリオの展開について、フロー図を追加してください。その際にこの論文の各項目をいれて構成し、作成にあたってはこれまでのシンセシオロジー論文を参考にしてください。

回答（鈴木 正哉）

全体のシナリオの展開についてコメントを参考にそれぞれの項目について、基礎研究・応用研究・シナリオの3つに区分し、「5今後の課題」に、図14として追加しました。

議論3 要素技術の構成について

コメント（清水 敏美）

初稿の論文構成は、通常の研究開発物語として時系列的に整理されているのみで、シンセシオロジー論文における構成的な論理展開に欠けている気がします。デシカント空調用吸着剤の最終ターゲットとした場合に、合成収率の飛躍的向上、トンレベルの大量生産化、原料コストや吸着剤コストの低減、ナノチューブ状物質の安全性、直線型吸着等温線を示す吸着性能の向上が解決課題のように見えます。そのための要素技術として、合成時の濃度条件、反応温度、塩類除去操作、加熱条件等が記述されています。しかし、課題と要素技術との相関関係が明確ではありません。著者がどのような研究開発シナリオを描き、どのように克服してきたかの観点から、もう少し技術的に詳細な記述（特に、初稿の3.2や3.3節の部分）に書き換える必要があります。そのためには、まず要素技術の構成図を描くことが重要です。全く同一の例ではありませんが過去に吸着剤等の開発に関わるシンセシオロジー論文で、要素技術の構成や開発体制図面等について参考になる文献があります。要素技術に関しては“有機ナノチューブの大量生産化と実用化への展開”[*Synthesiology*, 1, 183-189 (2008)]、“人工物と天然物の比較による高分子ゲル”[*Synthesiology*, 5, 171-178 (2012)]等が、さらに、企業との関わりに関する開発体制については“硝酸イオン選択吸着材”[*Synthesiology*, 4, 151-156 (2011)]等を参考にしてください。

回答（鈴木 正哉）

構成的な論理展開を行う上で、要素技術の構成図を描くことが必要とのご助言をありがとうございます。有機ナノチューブや高分子ゲルと異なり無機物質はなかなか要素技術の構成図を表しにくいように感じておりますが、これまでの知見を基に3.2節に記しました。また技術的な詳細な記述につきましては、3.3節に追記しました。また開発体制につきましては、4章に文章として追記しました。

議論4 ハスクレイの定義、誕生由来と命名について

コメント（清水 敏美）

初稿では、ハスクレイの本質と実体が不明確です。論文中では原料コスト、合成コスト、生成収量、合成収率等に関する課題を解決するための戦略として、Si/Alモル比に着目したとあります。組成比が一定の天然イモゴライトに対し、天然アロフェンは非晶質でモル比が0.5~1.0と不定であることにヒントを得て、モル比を変化させながら得た各生成物の水蒸気吸着特性を検討したことが推察されます。しかし、ハスクレイの最終グレードを決定して

いるのはSi/Alモル比や、その吸着特性ではなく、合成条件、特に温度や塩類除去操作等の製造法の相違であるように見えます。

ハスクレイはそもそも合理的な合成条件下でのみ製造できる特定の構造を有する生成物なのか、それとも合成条件を変化させて得た、単一反応過程の生成物なのか、ハスクレイの本質に関して、特に化学を専門とする読者は非常に興味があります。ハスクレイの構造化学的、形態学的、分析化学的な帰属、定義について現在、知り得ている情報を公開可能な範囲で記述してください。知財戦略の観点から、他のアルミニウムケイ酸塩を主成分とする類似吸着剤からどのように差別化しているのかについても議論が必要な気がします。

関連して、開発のために2年の月日を要したハスクレイ誕生の決定的要素、ハスクレイのグレード化の必要性についてさらなる記述をお願いします。さらに、ハスクレイは登録商標名のようにですが、命名の由来やなぜ登録商標を権利化する戦略をとったのかも追加の議論が欲しいところです。

回答（鈴木 正哉）

ハスクレイに関する物質や帰属について、説明を行っていませんでしたので、3.3節にて記しました。またハスクレイの命名の由来は、X線回折図形において、非晶質含水アルミニウムケイ酸塩（HAS: Hydroxyl Aluminum Silicate）のピークと層状構造は示さないものの粘土のシートに由来するピーク（Clay）が見られること、また生成物は2種類の混合物でなく1種類の生成物からなることから、HASとClayの複合体とみなし、HASClayと名付けた次第です。登録商標の権利化と併せて、3.2節に記しました。

議論5 ナノ吸着剤の構造について

コメント（清水 敏美）

アロフェンやイモゴライトはナノメートルスケールのサイズを有する独立した構造体として明確なサイズや次元を有しています。一方、ハスクレイはイモゴライトの純度の低い、非晶質アルミニウムケイ酸塩と低結晶性粘土の複合体のように見えます。そこで、一般読者のハスクレイに対する理解を深めるために、既知であるアロフェンやイモゴライトの構造図、さらにハスクレイを実感するために粉末材料等の可視化できる写真を掲載することを勧めます。

回答（鈴木 正哉）

ご指摘のようにアロフェンおよびイモゴライトの構造図、およびハスクレイの電子顕微鏡写真については、ハスクレイの要素技術の構成や、ハスクレイの構造を示す上で欠かせないものであります。アロフェンおよびイモゴライトの構造図は2.1節に、ハスクレイの電子顕微鏡写真については3.3節に記しました。

議論6 開発体制と役割分担について

コメント（清水 敏美）

デシカント空調用吸着剤、室内用調湿材料、二酸化炭素回収・施用システム材料等企業との共同研究を進めるにあたって、公的研究機関と企業とが進めたそれぞれの課題解決のための要素技術、また、その役割分担等に関して追加の議論が欲しいところです。

回答（鈴木 正哉）

公的研究機関と企業とが進めたそれぞれの課題解決について、デシカント空調・室内用調湿材料、そして二酸化炭素回収・施用システムについて、役割分担も含め4章においてそれぞれ記しました。

議論7 ハスクレイを用いた利用分野

質問（富樫 茂子）

初稿の図で示されているイモゴライトを用いた利用分野に対して、ハスクレイの利用分野には、実用化の可能性以外に何か違いがあるのでしょうか。

回答（鈴木 正哉）

最終稿の図5で示したイモゴライトを用いた利用分野とハスクレイの利用分野は基本的に同じです。細かく検討しますと、水蒸気の吸着においてイモゴライトは低湿度領域と高湿度領域において吸脱着量が多く、ハスクレイは中湿度領域において吸脱着量が多いことから、よりデシカント空調用に適した材料となっています。一方で、イモゴライトの形状はチューブ状であるのに対し、ハスクレイの形状は粒状であるため、イモゴライトの用途として検討されていたフィラーとしての利用は、ハスクレイでは利用できないこととなります。上記の内容につきまして、「4.3 市場拡大に向けた展開」に追記しました。

スーパーグロース法

— 単層カーボンナノチューブの工業的量产技術開発 —

島 賢治

飯島澄男博士による単層カーボンナノチューブ (CNT) の発見から20年以上を経た現在も、単層CNTは既存の材料ではなし得ない電気伝導性、熱伝導性、機械的強度を実現する革新的材料として期待され、世界各国で研究開発が続けられている。しかし単層CNTは、一足先に商業化された多層CNTに比べて合成の成長効率が低く高価格になるため、未だ工業的に利用されているとはいえない状況である。産業技術総合研究所で開発された革新的な気相合成法のスーパーグロース法によって単層CNTが抱えていた複数の技術的課題が一挙に解決され、工業的応用への扉が大きく開かれた。高品質な単層CNTの合成が可能なスーパーグロース法の量产プロセス開発という、実用化を見据えて進められた技術開発について、産学連携の視点から述べる。

キーワード: スーパーグロース法、単層 CNT、要素技術統合、実用化、産学連携

A super-growth method for single-walled carbon nanotube synthesis

– Development of a mass production technique for industrial application –

Kenji HATA

More than 20 years have passed since Dr Sumio Iijima discovered single-walled carbon nanotubes (CNTs). Development of this material is still an active area of research, world-wide, because the expected high electric and heat conductivity and mechanical strength properties are difficult to obtain with other existing materials. However, low growth efficiency of single-walled CNTs has made the cost of production high compared to that of multi-walled CNTs. Consequently, commercialization of single-walled CNTs has taken longer to develop than multi-walled CNTs. To address this problem, a super-growth process was developed at the National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST) that uses an innovative chemical vapor deposition (CVD) method. The super-growth method opens the door to a range of industrial applications widely. This report describes the development of this process for industrial scale, mass production of high quality single-walled CNTs, with commercialization in mind, from the perspective of business-academia collaboration.

Keywords: Super-growth CVD, single-walled CNT, element technology integration, industrial application, business-academia collaboration

1 研究の背景

1.1 単層CNTの紹介

単層カーボンナノチューブ (単層 CNT、図 1) は炭素原子が平面状で蜂の巣格子状に並んだ構造を持つグラフェンが丸まって筒になった一層構造からなるものである。単層 CNT は、1993 年に飯島澄男博士^[1]と IBM のグループ^[2]により発見が報告されて以来、従来材料では到達し得ない電気伝導性、熱伝導性、および機械的強度を持つことが実験的に検証されて、爆発的な研究開発がはじまった。単層 CNT の応用範囲は、化学的、電気的および機械的分野等広範にわたり、いまやナノテクノロジーを代表する材料として発見以来 20 年以上、世界中の研究者が技術開発に鎬を削っている。図 2 は、CNT の論文数の推移である。

発見以来 20 年以上、CNT 関連の論文の数は増える一方である。現在では CNT の研究ブームは一段落して、CNT 研究者それ自体の数は減る傾向であるのに、論文の数が

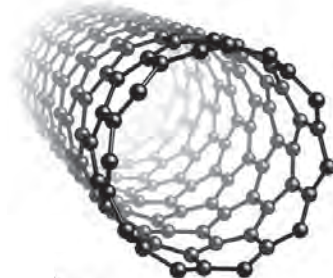


図 1 単層 CNT 図

産業技術総合研究所 ナノチューブ実用化研究センター 〒 305-8565 つくば市東 1-1-1 中央第 5
CNT-Application Research Center, AIST Tsukuba Central 5, 1-1-1 Higashi, Tsukuba 305-8565, Japan * E-mail: kenji-hata@aist.go.jp

Original manuscript received May 17, 2016, Revisions received September 15, 2016, Accepted September 30, 2016

増えているのは、CNT が研究材料として普及して、CNT の使用者が増えていることを示している。年間 8000 本以上の論文の研究に CNT が使用されていることは、CNT がそれだけ、多くの特長を持ち、さまざまな用途に使えることの傍証である。

このように CNT のアカデミーの研究は非常に盛んだが、発見から 20 年以上にわたり鎬を削る世界中の研究開発によっても、いまだ単層 CNT は研究用の材料として限定された使い方がされておらず、工業化されたとはとても言えない状況である。その理由は、単層 CNT 合成の成長効率の低さである。生産効率が非常に低いため、非常に高コストになっている。もっともよく流通している単層 CNT の価格は 1 グラム数万円で、工業的材料としてはとても使用できない価格帯である。単層 CNT と比較して、成長効率が高く、一歩先に商業生産された多層 CNT はキログラム当たり 5000 円から数万円の価格で販売されており、世界中に流通している。

1.2 従来のCNTの合成法と課題

単層 CNT の合成法としては、レーザーアブレーション法^[3]、アーク放電法^[4]、化学気相合成法 (CVD 法)^[5]等が開発されてきた (図 3)。これらのアプローチ中で工業的産量が可能なのは CVD 法のみである。CVD 法を用いて、多層 CNT はロータリキルン、流動床炉手法等といった、従来からの産量プロセスを用いて、工業的産量が実現し、現在では世界中に数百トン/年の生産能力を有する工業プラントが複数操業中である。しかし、単層 CNT は多層 CNT と比較して、径が細く、触媒のより精密な制御が必要な上、触媒が極めて失活しやすく、高収率で合成することが困難だった。従来、CVD 法で単層 CNT を合成すると、触媒寿命は数分、触媒活性は数パーセント程度であり、成

長効率は非常に低いままであった。またその結果、大量の触媒金属粒子が CNT に不純物として混在してしまうという大きな問題があった。そのため、単層 CNT は使用用途に付する前に、触媒不純物の精製処理が必要だった。この精製プロセスは、高温での酸化処理、酸による処理等の何段にもわたる複雑な化学的プロセスを経るもので、非常に高コストであるのみならず、単層 CNT にダメージを与えるという欠点があった。

2 研究のコア技術

2.1 スーパーグロース法

単層 CNT が抱えていた技術課題を一挙に解決する革新的 CVD 法が、産業技術総合研究所で 2004 年に開発された、スーパーグロース法^[6] (図 4) である。

スーパーグロース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ことにより、触媒の活性、および寿

	収量	コスト	純度	品質
アーク放電	Poor	Poor	Poor	Excellent
レーザーアブレーション	Poor	Poor	Poor	Excellent
担持触媒 CVD 流動床炉法	Excellent (3D)	Excellent	Poor	Poor
気相流動法 Short Growth Time (e.g. HiPco)	Good (2D)	Moderate	Poor	Good
気相流動法 Low Density (e.g. e-Dips)	Moderate (2D)	Moderate	Good	Excellent
スーパーグロース	Good (2D)	Moderate	Excellent	Moderate

スーパーグロースは収量・コスト・純度・品質を満たす合成法

図 3 単層 CNT 合成法比較

ナノチューブ論文数の推移

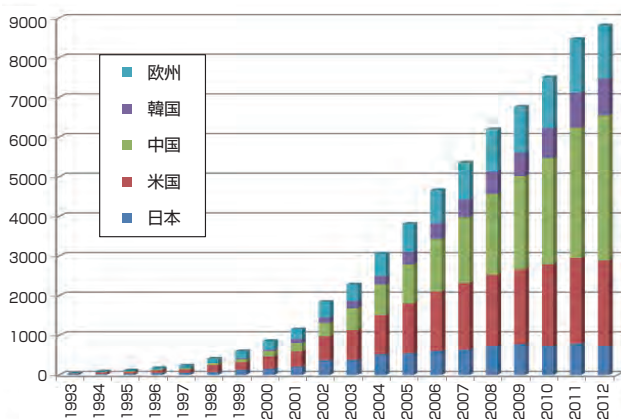


図 2 CNT 論文数推移

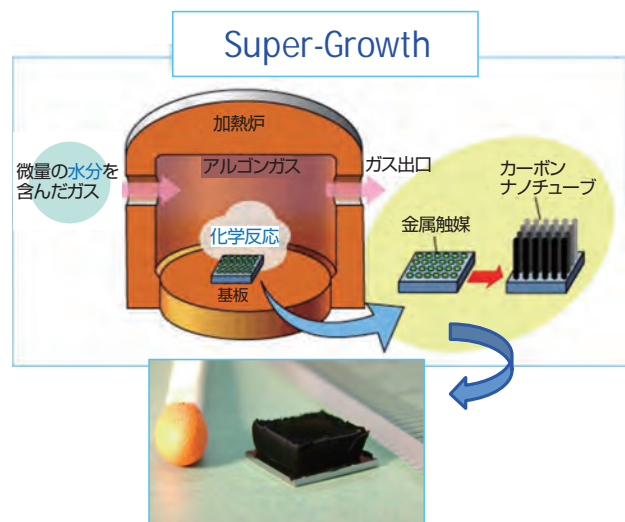


図 4 スーパーグロース法

命を大幅に改善し、結果として成長効率を大幅に向上させる方法である。通常は数パーセントにしか満たない触媒活性、および数分の触媒寿命が、ごく微量の水分の添加で、84%以上になり¹⁷⁾、寿命も数十分～一時間を越える。

スーパーグロース法はアルミナ助触媒を塗布した基板上の鉄触媒からもっとも効率よくCNTが合成でき、基板上に垂直配向した非常に長尺なCNTの構造体、通称フォレストを合成することができる。

スーパーグロース法により、レーザーアブレーション、アーク放電、HiPCoプロセス、アルコールCVD、気相流動法等従来のCNT合成法と比較して、数百倍の成長効率の改善が実現した。

例えば、スーパーグロース法の触媒効率は生成物/触媒重量比で50000%に達し、これは従来のCNT合成法(レーザーアブレーション500%、HiPCo法300%、アルコールCVD800%、気相流動100%)と比較して数百倍の改善である。触媒使用量の大幅な低減は、本成長手法による、将来の大幅な製造コストダウンの可能性を示している。

2004年発表時での垂直配向単層CNT構造体の高さは10分間の成長で2.5mmであり、これは当時の世界記録と比して、高さで500倍、時間効率で3000倍の改善だった。スーパーグロース法による高速成長は、短時間で大量のCNTの合成が可能であることを示しており、本手法により、単層CNTの本格的商業生産への道が開かれた。

さらに、基板から単層CNTフォレストが、カッター等で稲穂を刈り取るように簡単に剥離できる。その際、触媒は基材に強固に密着しているため、触媒とCNTの界面で剥離がおこり、結果として、CNTと触媒が分離できる。そのため、CNTの生成物に混在する触媒量はごく微量となり、炭素純度99.98%以上のCNTを合成後にその場で製造できる。この純度は、現在もっとも普及している、HiPCo法による単層CNTの2000分の一の不純物濃度である。高純度で、精製プロセスが不要なCNT素材が、その場合成できることは、工業的材料として単層CNTを使用する上で、従来の合成手法と比較して、大きな利点になる。

2.2 方向性を決めた研究指針と思い

2004年11月にスーパーグロース法を発表してから、次にどんな研究を行うのか、私は自問自答した。それこそ、水分添加のメカニズム解明や、突拍子もないCNTの構造体の創製等、アイデアとやれることは無限にあるように思えた。実際このときに考えた、もしくは研究室で芽が見えていた研究テーマのほとんどがその後数年間に相次いで、一流学術誌に発表された。スーパーグロース法によっていろいろな新しい研究の可能性が開けたのだった。

そのようなわくわくするたくさんの研究のシーズに囲まれた私は、しかし、心の思うままに研究テーマを選ばなかった。なぜならば、今後取り組む研究を決めるためのいくつかの研究指針を自分に与えていたのである。それは

- ・世の中に役に立つ研究をする
- ・今は地味でも、10年後、20年後に、日本を支える産業技術になる研究をする
- ・一度きりの人生の最後に研究の成果が実感できるような研究をする

というものであった。

なぜ、このような研究指針を自分に与えたのか。それは表面科学の研究に従事していた頃の苦い経験があったからである。2000年頃、当時筑波大学で走査型トンネル顕微鏡を用いて半導体表面の原子構造解析の研究にいそんでいた私は、それまでの自分の研究歴の中でも最高の研究成果(最終的にはPhysical Review Letter誌に掲載)¹⁸⁾を携え、アメリカ真空学会(AVS、表面科学の分野でも最大かつ最高の権威がある学会)の口頭講演にのぞんだ。300人が入る大講堂で、例年だと数百人の聴衆が詰めかける会場で、その時その場にいた聴衆はわずか10人。しかもその大半が日本人だった。実はその直前に、アメリカの研究費の資金供与機関であるNational Science Foundation(NSF)が表面科学分野への研究費の大幅削減を決め、それこそ、潮が引くように、研究者がその分野から離れていったのである。それまで私は科学とは絶対の真理を追い求め自然の仕組みを解明するものだと、つまり絶対の価値を持つものだと思っていた。アメリカでの経験は私に、現実の研究は流行り廃りがあり、研究は必ずしも絶対的な価値観で評価されないということを学ばせてくれたのである。

アメリカでのこの経験から、私は、流行には流されない研究をしたいと思うようになり、また、自然の摂理を解明する研究に携わるより、最終的には社会に成果が還元され、世の中に役に立つ研究をしたいと願うようになったのである。その願いを抽象的な形で言葉にしたのが上記3つの研究指針なのである。

この抽象的な願いは、スーパーグロース法をプレス発表した直後の2005年3月に初めて担当した経済産業省(経産省)の視察対応図に使用した1枚のスライド(図5)に具体的な目標へと結実した。すなわちいつの日にか、実家に帰った時に年老いた母がスーパーグロース法CNTが入った商品を持っていて、私が「あ、お母さんね、この商品には、筑波で皆で開発してきたCNTが入っているんだよ」と言いたい。この一言を言うことを私の個人的な研究者の目標として掲げたのである。なぜならば、この一言を言える状況が実現するならば、きっと日本で大きなCNTの産

業が創出されているはずであり、我々の研究が大いに、いや最大限に社会に役に立っているはずであると考えたからである。このスライドはその後の視察、講演で繰り返し、繰り返し、数百回は使用して、私の研究哲学と目標を代表する1枚となった。今振り返ると、この思いと願いこそが、その後の次から次へと襲ってきたありとあらゆる困難を乗り越えて、スーパーグロース法の商業生産を実現させた原動力の源となったと感じられる。

さて、係る研究指針に照らして、最終的にたどり着いた研究テーマは「スーパーグロース法の量産技術を開発して、単層CNTを工業材料として使えるようにしましょう」というものだった。長さ20 m、幅1 mの合成炉を仮定して、スーパーグロース法で単層CNTを連続的に製造すると、年間10トンの生産量と計算された。10トンという量は工業レベルでは決して多くないが、当時の世界中の単層CNTの生産量は6トンと見積もられていた⁹⁾。つまり、一基のスーパーグロース法合成炉があれば、世界中で製造されている単層CNTよりもっと多くの単層CNTが製造できる。そうなれば、生産量と価格で大きなブレークスルーを引き起こすことができると思った。

きっと、スーパーグロース法が従来よりも1000倍の成長効率があるならば、その当時グラム当たり数万円した、単層CNTの販売コストを1000分の1にして、キログラム当たり数万円で販売できるようになるだろう。そうなれば、工業材料として単層CNTが使用できるようになるはずだと考えた。これは大きなイノベーションを起こせると確信したのである。まさに研究指針を満たす、研究テーマだった。

3 研究の目標

3.1 単層CNT量産技術開発

3.1.1 工業的量産手法と技術コンセプト

スーパーグロース法をベースにしてどうやって工業的量産を実現するのか？



図5 個人的な目標

サイエンス誌に掲載時、試料サイズは高々1 cm角、触媒は高コストのスパッタ成膜、基板はシリコンウェハーを用いて、1枚1枚バッチで合成していた。そのままでは、工業的量産は到底できない。

しかし、スーパーグロース法には、サイエンス誌の論文の中では全く触れていない、工業的量産プロセスを実現する上で極めて大事な特長が複数あった。第一に、スーパーグロース法は世界最高の反応炉の体積・時間当たりの単層CNTの合成収率を誇る。これはすなわち、量産された暁には他の競合手法よりも生産性・コストで優位に立るということに他ならない。第二に、スーパーグロース法は通常のCNTの合成雰囲気中に水分を添加するだけなので、本質的にプロセスはスケールアップと考えた。第三に、スーパーグロース法は、真空やプラズマや高圧を用いず、大気圧下での反応プロセスである。この特長により、開放系で合成炉を構築できる可能性があると考えた。これは連続合成にとって非常に大きなアドバンテージになる。最後に、スーパーグロース法に最適な成長温度は800度だった。このことは、石英やセラミック製ではなく金属の合成炉が使用できる可能性があることを示している。これらの特長から、開放系で大型の金属合成炉を用いて連続的に単層CNTを合成していく製造プロセスのイメージが浮かび上がってきた。

これらの特長を最大限に活かして、安価に、単層CNTを量産するスーパーグロース法の量産プロセスとして最終的に考えたプロセスを図6に示す。金属フィルムを基材として用いて、その上に触媒を塗布して、ベルトコンベヤーの上で連続合成をして、基材を再利用するというプロセスである。

私がおもしろいと思うのは、図6上に示したラボスケールの合成プロセスと、図6下に示した工業的量産プロセスは、両方ともスーパーグロース法なのだが、要素技術は何一つ同じでないことだ。上がアカデミー、下がインダストリーのプロセスということである。私には、この1枚の図が、

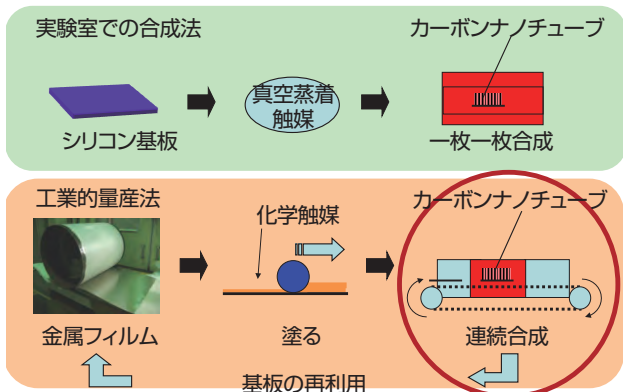


図6 ラボスケール vs 量産プロセス

アカデミーとインダストリーの大きな違いを、また、アカデミーで開発された技術をインダストリーに移行する難しさを端的に示しているように思う。

平面基材上に、単層 CNT を連続合成する製造プロセスは、それまでの人類史上、誰も取り組んだことがない研究だったので、ものすごく多くの技術開発をしなければいけなかった。だからこそ、成功すれば、イノベティブな効果が期待でき、第三者の侵入を防御できる知財網を構築できると考えた。イノベティブな効果とは、従来の 1000 分の 1 のコストダウンである。しかし、片や、非常に多くの開発すべき技術があり、一つの失敗も許されない。たった一つの要素技術の開発に失敗したら、たとえ他はすべて成功しても量産はできないのである。そのため、極めてハイリスク・ハイリターン技術の開発になるのは必須だった。また、商業生産に当たって既存の製造設備の転用はできない。実用化時に大きな設備投資が必要になる。このように、スーパーグロース法で単層 CNT を量産することを実現するためには、難問、課題が山積みだったが、当時の私は、困難さに目を向けることなく、スーパーグロース法のもたらす可能性だけを見ていた。

3.1.2 NEDO 事業「カーボンナノチューブキャパシタ開発プロジェクト」での量産技術開発

幸運にも、2006 年から、新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の委託事業、ナノテクノロジープログラム「カーボンナノチューブキャパシタ開発プロジェクト」(2000 年～2010 年度)」(図 7) で、日本ゼオン株式会社と産総研が共同で、スーパーグロース法の量産プロセスの開発に取り組む機会を得ることができた。今では、成功した国家プロジェクトの代表例の一つになったこの事業だが、最初は苦労の連続であった。

まず、スーパーグロース法の量産技術開発と一緒に取り

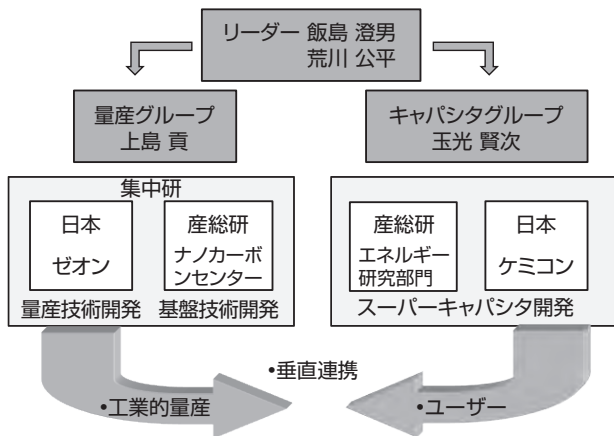


図 7 カーボンナノチューブキャパシタプロジェクト体制図

組むパートナー企業を見つけることがプロジェクトをスタートさせる絶対の条件の一つだった。当時上司の湯村守雄氏が 8 社の CNT の研究開発をしている企業とコンタクトしてその内の数社と面談した。どの企業も皆口をそろえたように、「スーパーグロース法は素晴らしい。しかし、わが社でも何年も独自の技術で CNT の研究開発をしてきている。その技術を捨てて、スーパーグロース法に乗り換えることは難しい」と言われた。本気でスーパーグロース法の量産プロセス開発に取り組んでくれるパートナーとはなかなか巡り会えなかった。そんな中、人からの紹介で、当時日本ゼオン株式会社の取締役をしていた荒川公平氏と会った。

荒川氏は、日機装株式会社に在籍していた若い頃に CNT (当時は CNT とは呼ばれず、炭素) の研究に従事した経験があり、ものすごい情熱と熱意を持って我々の話を聞いてくれた。そして、すぐに量産時のコスト計算をして、ビジネスとして成り立つと判断して、社長から研究開発の許可をもらったのだった。私は、荒川氏と組まないとスーパーグロースは実用化できないと直感した。

その直後に、アスベスト問題が勃発したのである。2005 年 6 月にアスベストを製造していた二つの企業で従業員やその家族等多くの人間が悪性中皮腫で死亡していたことが報道された。CNT も形状がアスベストに似ているから同様な健康障害を起こすのではないかと不安視され、連日問い合わせが続いた。そして、CNT の研究開発の許可は取り下げられ、荒川氏と組むことはもはや不可能と思われたのである。しかし、我々は諦めなかった。まず、荒川氏は我々に実験室内の HEPA フィルターに付着している CNT の量を評価するように依頼した。その結果、研究環境で空気中に浮遊している CNT の濃度は、通常の大気中に含まれているアスベストの濃度よりも低いことが分かったのである。そして、NEDO プロジェクトへの公募のエントリー締め切り前日というぎりぎりのタイミングで荒川氏が社長に CNT の研究開発を直談判し、研究開発の許可を社長から得ることができたのである。

薄氷を踏む思いの連続であったが、スーパーグロース法で単層 CNT を実用化しようと本気で取り組んでくれる最高のメンバーでプロジェクトはスタートしたのである。

4 目標実現のための研究シナリオ

プロジェクトがはじまると、まず取り組まなくてはならない技術課題を洗い出した。大きな技術課題として、シリコンウェハーに取って代わる、安価で大面積化が容易な基板の開発、スパッタ成膜の鉄薄膜触媒に代わる、塗布型触媒の開発、PPM レベルの水分を大面積に制御して添加して、均一な垂直配向体を合成する技術開発、基材を連続

的に搬送する連続合成技術開発等が列挙された(図8)。それ以外に石英炉を代替する金属合成炉の開発、炉のクリーニング技術、基材の再利用技術、低コストなガス雰囲気の開発等、技術課題は多岐にわたった。

多くの課題を5年間という中で全部解決しなくてはいけなかった、「ブラックボックス戦略」と名付けたアプローチを取った。まず、すべての課題に対して重み付けをした。解決手段が全くない課題をブラック、人とお金をかければ解決できる課題をグレイ、解決している課題をホワイトとして、書き出した。そして、限られた研究リソースを優先的にブラックの課題をグレイにするためにあてがった。また短時間で全体像を完成させるためにできるだけまずは個別の要素技術を平行に開発して、その後要素技術を統合して量産製造プロセスとして完成させていった。産総研と日本ゼオンの役割だが、産総研が課題を解決する手法を開発し、日本ゼオンが、手法の面積化、連続化技術および生産技術を開発するという、役割分担で進めた。

最大のブラックの課題が「連続合成ができるか」だったが、連続合成に成功しこの課題がグレイになった時点で、荒川氏は商業工場を建てましょうということで動きはじめた。まだ量産製造プロセスは全く完成していなかった。優れた経営者とはかくのごとしと思ったものである。ただ残念なことに、リーマンショック問題が勃発し、企業が設備投資をすることが極めて困難になり、その時には商業工場は実現しなかった。

以下では、主要な要素技術として、基材開発、塗布触

媒開発、大面積合成技術開発、連続合成技術開発を紹介した後、要素技術を統合して量産製造プロセスとして完成させていった研究の経緯を紹介する。

4.1 量産プロセスの要素技術

4.1.1 基材の技術開発

サイエンス誌に掲載時の製造プロセスでは基板はシリコンウェハーを使用していたが、量産するに当たっては、できるだけ安価な基板で、品質に優れた単層CNTを高い効率で合成し、かつ、基材を何度も再利用することが求められる。しかるに基板は、800度近くの合成温度下で、水素還元雰囲気や水分添加による酸化雰囲気に対して高い耐久性を示し、かつCNTの合成を阻害してはいけない。そのような厳しい要求を満たす基板を探した結果、Ni-Fe-Cr系の合金を基材に用いると、シリコンウェハーと同等の成長効率と品質で単層CNTが合成できることが分かった^[10]。検討した数十にものぼる素材のうちで、求められる要求をすべて満たしたのは、Ni-Fe-Cr系の合金のみだった(図9)。非常に幸運だったのは、Ni-Fe-Cr系の合金は、連続生産、安定な生産の観点からも非常に有用な素材だったことである。Ni-Fe-Cr系の合金はステンレス、インコネルと呼ばれ、もっとも普及している経済的な耐熱性金属である。実際、800度の温度で用いる金属製のマッフル炉の材質も通常インコネルだ。

さらに、金属は高温で炭素にさらされると炭化して脆弱になる浸炭という問題がある。そして、CNTの原料は炭化水素である。しかも、合成炉の中で連続的にCNTをで

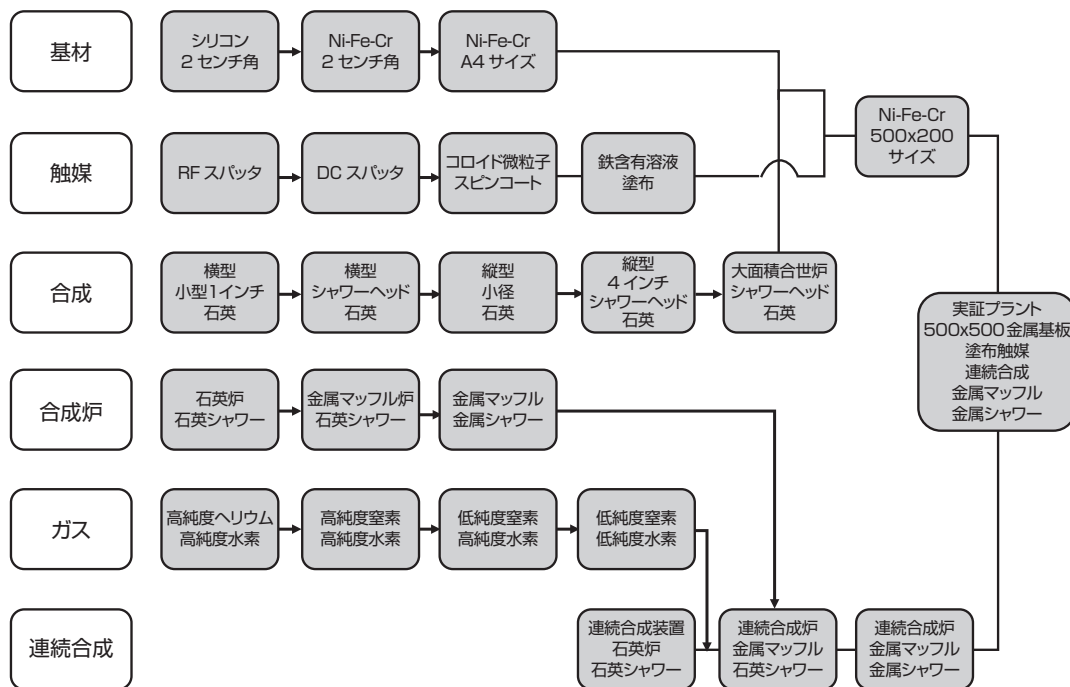


図8 量産技術開発

きるだけ大量に合成するので、必然的に高濃度の炭化水素雰囲気を用いることになる。このような合成雰囲気下での浸炭の作用は非常に強く、例えば、試料ホルダーの金属部品同士を接続する金属性のネジが、数百回の合成後に浸炭作用で膨張して、試料ホルダーそのものを破壊してしまうほどだった。ところが、Ni-Fe-Cr系の合金はもっとも浸炭作用を受けづらい、すなわち耐浸炭性が高い金属だったのである。

Ni-Fe-Cr系の合金の優れた耐熱性、耐浸炭性は、また基材の再利用を可能にした。通常の金属だと、800度の高濃度炭化水素雰囲気での暴露と室温への冷却を繰り返すと、塑性変形、形状変形が起きてしまうが、Ni-Fe-Cr系の合金ではこれらの作用を最小にできる。このことは、スーパージョイント法の工業的量产手法を確立するための極めて大事なポイントの一つになった。

4.1.2 触媒の技術開発

スーパージョイント法を用いて基材上に垂直に配向した単層CNTを高速で合成するためには、触媒も厳しい条件を満たす必要がある。その後の研究で、単層CNTが垂直に、

ミリスケールの高さで成長するためには、触媒のサイズ、間隔において最適領域が存在することが明らかになっている^[11] (図10)。最適領域が存在するのは、最適領域が複数の境界に囲まれているためである。すなわち、大きい触媒からは多層CNTが合成され(多層境界)、一方小さい触媒から成長する単層CNTの成長速度は遅く(低効率境界)、さらに、間隔が大きい触媒からはCNTは横方向に成長する。最適点領域の典型的な触媒サイズは3 nm、触媒間隔は15 nmである。この触媒配列が、800度程度の合成温度で少なくとも10分以上安定に存在しなくてはならない。それが可能な触媒系は現在までのところ、アルミナ助触媒の上の鉄薄膜を800度程度の高温で水素還元した場合のみ得ることが可能である。

触媒を最適領域に入れるために要となる制御因子は、アルミナ助触媒と鉄触媒の厚み、特に鉄触媒の厚みであった。研究の結果、鉄触媒の厚みが0.8 nmから1.3 nmの範囲にあるときに、単層CNT配列を合成できる^[12]。そのため、当初、膜厚の制御性に優れたスパッタを用いて触媒を成膜していた。

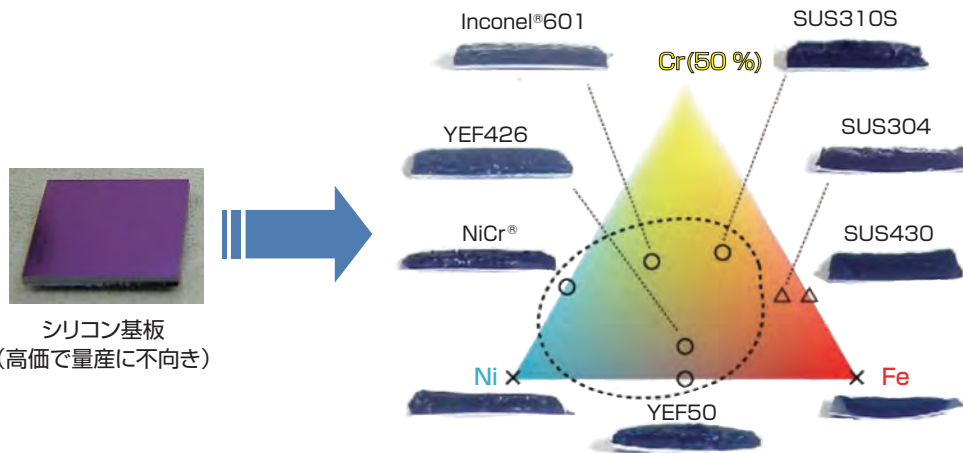


図9 金属基板の開発

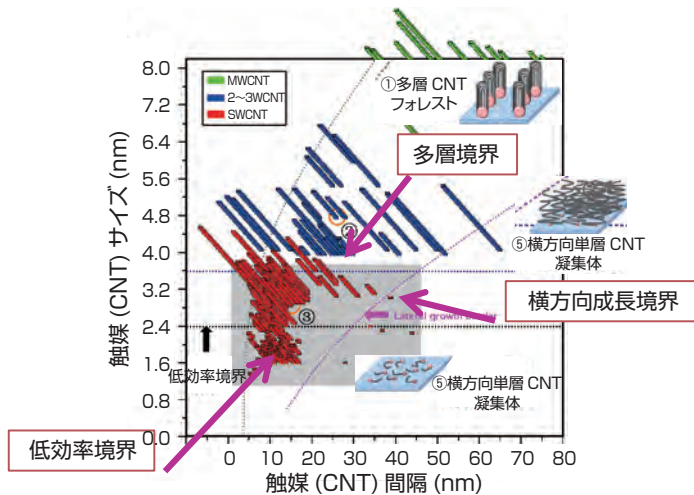
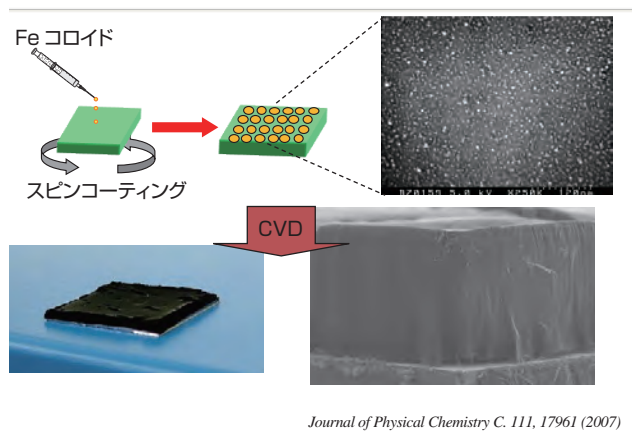


図10 触媒最適領域^[11]

しかし、工業的量产の観点からはスパッタは、生産性が低く、設備費が高く、コスト高の要因になる。そのために、それをより安価で設備投資額が小さく、生産性が高いウェットの触媒に変えていく必要性があった。サイエンス誌に掲載した当時のスパッタプロセスでは、アルミナ助触媒をRFでスパッタした後に連続して鉄触媒をスパッタしていた。しかし、アルミナのRFスパッタは極めて成膜レートが遅く、触媒の生産性が著しく低いという問題があった。そこで、アルミを酸素含有雰囲気下でDCスパッタして、アルミをその場酸化してアルミナとして成膜する技術を開発した。スパッタを用いた一連の触媒開発の研究により、アルミナ助触媒の組成、表面の滑らかさなどさまざまな要素が、単層CNTの成長に大きな影響を与えることが分かってきた。

鉄触媒への厚み制限が非常に厳しく、均一に許容範囲内に鉄薄膜を塗布することが困難と考え、鉄カルボキシル溶液中で合成された鉄コロイドナノ粒子を湿潤触媒(図11)として最初開発した^[13]。鉄コロイドナノ微粒子をスピコートでシリコン基板上に薄く塗布することで、スパッタ薄膜と同等の単層CNTを成長させることができた。しかし、詳細を検討すると、各々の鉄コロイドナノ粒子から単層CNTが成長しているのではなく、合成前に水素で触媒を還元する際に、鉄コロイドナノ微粒子が一度融合してから再度微粒子化することが分かった。すなわち、湿潤触媒を用いた場合も、薄い鉄触媒薄膜を塗布すれば十分だったわけである。

極薄な鉄薄膜を塗布する方法として最初に目をつけたのは、キャピラリーコーティングと呼ばれる方法である。極微細管から鉄の塩を含む溶液を、毛細管現象を利用して吸い上げ、基材上に塗布する手法で液晶等を均一に塗布するのに用いられる。この方法で平らな基材に極薄な鉄触媒を塗布することに成功したが、歪み、変形がある基材には均



Journal of Physical Chemistry C, 111, 17961 (2007)

図11 塗布湿潤触媒の開発

一に塗布することは原理的にできなかった。そして、大面積合成の実験から、基材が大面積になればなるほど、また基材を再利用すればするほど、基材には歪み、変形が発生することが分かってきた。そのため、全く別の方法を開発することを余儀なくされた。紆余曲折の末、最終的には非常に安価で生産性が高い手法で単層CNTを成長できる極薄鉄薄膜を湿式法で大面積、変形基材に塗布することに成功した。

次に、鉄触媒と同様に、助触媒のアルミナを塗布する技術開発も行った。アルミナは耐浸炭性が極めて高いため、Ni-Fe-Cr系の合金にアルミナ助触媒を塗布した基材は、スーパーグロース法で用いる高濃度炭化水素環境下においても優れた耐久性を示す。くしくも開発した触媒は、大面積基材の再利用において問題となる変形や浸炭を強力に抑制する系となった。

4.1.3 量産に適した合成技術開発

合成技術に関しても、量産製造プロセスのためにたくさんの技術開発を行う必要があった。サイエンス誌に掲載された時には横型で直径1インチの合成炉に基材を水平において、横からエチレンや水蒸気のガスを供給して、CNTを合成していた。この小型で横型の合成炉は、ガスの乱流を防いで層流を作り出す上で最適な構造である。ガスの乱流があるとCNTの合成効率が著しく低下するために、このような装置構成はラボレベルの合成においては最適な形態だった。しかし、工業的に、このような手法では合成炉や基材をスケールアップすることができない。また、供給したガスのほとんどが、基材に当たらず、触媒と反応せず素通りするため、供給したエチレンガスのほんの1%程度しかCNTに転化されないという大きな問題があった。

合成炉や基材のスケールアップを可能にして、かつ、炭素源のCNTへの転化率を大幅に向上させるためにはガスは上から供給する必要があった。そこで、シャワーヘッド(図12)の開発を行った^[14]。シャワーヘッドもごく微量の水分が均一に基材の触媒に供給されるようにさまざまな工夫が必要となった。次に、合成炉自体を縦型にして、これの口径を1インチ、2インチ、4インチと大型化していった。縦型にして直径を大きくすると、途端に乱流が発生しやすくなった。そのため、流体シミュレーションを駆使して、乱流が発生せず、ごく微量添加の水分が均一に基材に供給されるシャワーヘッド、ガス供給系を幾度も試作した。

4.1.4 スケラブルな金属合成炉の技術開発

合成炉自身の開発も非常に大きな技術開発要素となった。サイエンス誌に掲載された当初は石英製の合成炉を使用していたが、石英だと製造できる炉のサイズに制限があり、またコストもかかる。合成炉を金属性にする必要があっ

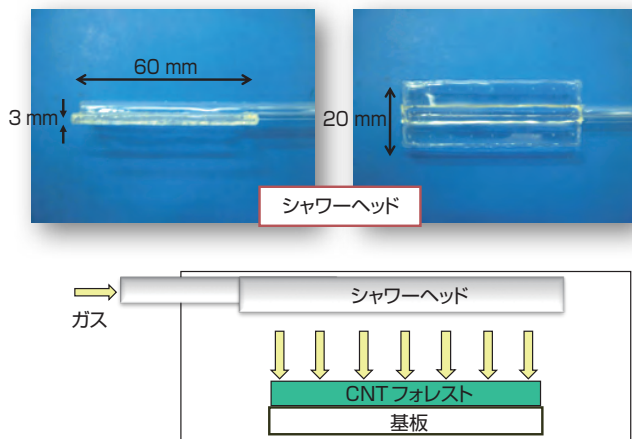
た。しかし連続合成した場合、合成炉は、高温、高濃度炭化水素にさらされ続ける。合成炉に要求されるスペックは基材よりもシビアなものになる。

そこで、長時間安定で、合成雰囲気耐える素材を検討するために、専用の装置を導入した。この装置を用いて、候補として選定した複数の素材を長時間、高温、高濃度炭化水素にさらし続けて基材の劣化、炭素付着、浸炭等の影響を調査した。炭素源ガスや、ごく微量の水分と金属の反応も合成に大きな影響を及ぼす。CNT合成への影響、合成環境への長時間耐久性等の要素を考慮して合成炉の素材を選定し、実際の小型合成炉へ選定された素材を適応した。そうして、合成炉の次に金属製のシャワーヘッドを開発し、最終的には合成炉に一切石英を使わない合成炉の開発に成功した。

CNTの合成を何度も行うと、炭素の不純物がだんだん合成炉の中に付着してくる。この炭素不純物は、合成雰囲気に添加している水分を吸収したりして、CNTの合成に大きな影響を与える。不純物が一定以上付着したら、それをクリーニングしなくてはならない。高温で付着した炭素は結晶化度が高く除去は困難である。高温で酸素を導入し燃焼させるのが一番簡単な方法だが、同時に高温で酸素を導入すると、金属の合成炉が酸化してダメージを受け、寿命が短くなる。そのため、金属の合成炉にダメージを与えないで、炭素の不純物を除去するクリーニングの技術も開発しなくてはならなかった。

4.1.5 大面積合成技術

これらの技術を発展させて、大面積の基材 (A4 サイズ以上) での合成が行える大面積合成炉 (図 13) を開発した。バッチ式で炉を大型化すると、合成温度まで炉を昇温するのに一時間以上かかるようになる。しかし、連続合成においては、10 分程度で基材を合成温度まで昇温する必要がある。



ACS-Nano, 3, 4164 (2009)

図 12 シャワーヘッドの開発

ある。この違いを緩和するため、極めて特殊な大面積合成炉を開発した。この合成装置では、まず 300 φ の石英の横型炉の中に大面積の基材を収納しガスを置換する。隣には大型のマッフル炉を配置し合成温度で保持しておく。そして、レール上を高温のマッフル炉が移動して石英の炉を包み込み、速やかに基材を昇温・加熱する。この形態は、将来の連続合成にできるだけ近い熱履歴で大面積合成を行おうということで採用した。このような技術開発を経て、最終的には A4 サイズ、A3 サイズの大面積合成に成功するに至った。

4.1.6 連続合成技術

そして、最後の、もっとも要となった技術開発が連続合成技術開発である。複数の連続合成や疑似連続の方式が検討され、最終的には、ベルトコンベヤーに大型基材を乗せ、連続的に合成炉に搬送していく方法が採用された (図 14)。この方式の特徴は合成炉にはシャッターや間仕切りを全く設けず、完全な開放系で設計したことである。連続合成炉に入った基板は次々と違う区画に搬送される。まず昇温区画で加熱され、次に触媒形成区画で水素雰囲気化にさらされ、鉄薄膜が触媒微粒子へ還元される。次いで合成区画で CNT を合成し、最後の冷却区画で基材の温度を下げる。このように、合成炉の中でベルトコンベヤーに搬送された基材は複数のプロセスを連続的に経験する。それをシャッターや間仕切りがない合成炉の中で実現するために、ガスシャワーを区画間に設けて、それによって空間を、空間的には接続されているが、ガスは分離されているようにして区画を設けた。導入された連続合成炉は、最初の基板から見事に CNT が成長し、企業のエンジニアリング能力の高さに感服したものだ。

4.1.7 要素技術の統合

基材、触媒、大面積合成技術、連続合成技術等の要素技術を開発しつつ、同時に要素技術を統合していった。最終的にはすべての要素技術を統合できなければ量産製造

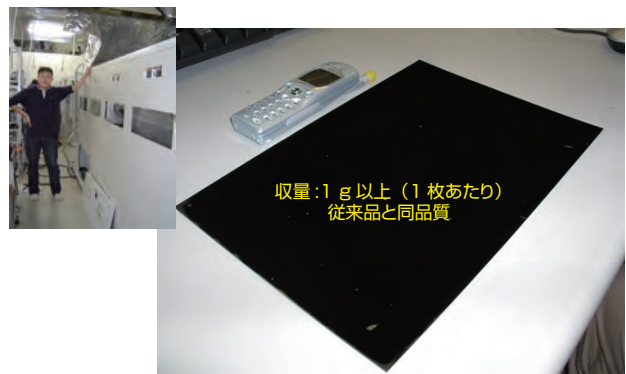


図 13 大面積合成・技術開発

プロセスにならない。しかし、要素技術を統合すると、どんどんと技術の難易度は向上し、新しい技術課題が生じた。

例えば、基材は最初シリコンの基材を使っていたが、それを金属の基材に置き換える技術開発を行う。ここで検討するサイズは2 cm角である。いろいろな基材を試して2 cm角のサイズでどれがCNTの合成に適しているか検討する。検討の結果インコネルが最適であるというのが判明する。しかし、インコネルはニッケルが多いから、もっとコストを削減するために、ぎりぎりのところまで、ニッケルの含有量を減らしていく。次に、金属をA4サイズにして大面積合成炉で成長させる。すると大面積の金属基材に熱履歴が加わると小さな基材では問題にならない熱歪みが発生してしまうことがわかる。もちろん基材を厚くすると、熱歪みは押さえられるわけだが、コストがかかる。大面積基材の重さも増え、ハンドリングが難しくなる。さらに昇温、冷却の時間がかかるために連続合成炉への適合できなくなる。そこで、こういう相反するいくつもの要因を同時に満たす解を探していくわけである。

まだまだ、技術の統合は続く。実は今紹介した研究にはすべて、スパッタ触媒を使っていた。これをまたさらに今度はウェット触媒に変えて、同じ検討を繰り返すわけである。ウェット触媒にすると触媒の緻密性、均一性が、スパッタで製膜した触媒に劣るために、より熱歪みが発生しやすい。熱歪みが大面積の基材で発生すると触媒の塗布もそれだけ、困難になる。

さらに今度は、この基材を再利用しなくてはいけない。しかも相当の回数再利用できないと基材のコストが最終的なコストに大きくのってしまふ。しかし、基材を再利用すると、熱履歴が二重、三重、四重に基材にかかるので、熱歪みが蓄積されてどんどん大きくなり、他のすべての技術要素を同時に満たすことがさらに困難になる。こういうさまざま

な要因のバランスをとりながら、また同時に、熱歪み等の負のファクターを抑制する技術を開発して、一つ一つ要素技術を統合して、量産製造プロセスを完成させていった。

5 研究の現在と今後

5.1 日本ゼオン株式会社による商業化と今後の展望

連続合成に成功するとすぐに荒川氏は、実用化へ向けた検討に入った。「ブラックボックス戦略」で言えば、解決手段がない技術課題がなくなり、後はお金とマンパワーを投資すれば、量産技術が完成するという目処がたった。しかし、リーマンショックが起きて、企業が設備投資をすることが極めて困難な経済状況になり実用化への動きが止まってしまった。その時、丁度、経産省の局長が視察にこられ、補正予算を活用して実用化へ向けて動きなさいと支援してくれた。

このような経緯で、補正予算の施設整備費を活用して、実証プラントを産総研の地に設置し、産総研と日本ゼオン共同で運用することになった。実証プラントは、全長12 mで、マッフル炉は両端開放系で、複数のガスシャワーを用いてガスの区画を実現し、ベルトコンベヤーで搬送される50 cm角の基材上に連続的にスーパーグロース単層CNTを製造できるもので、連続合成技術開発と大面積合成技術開発で培った技術を統合しデザインされた。連続合成炉以外に、連続スパッタ装置、湿潤触媒塗布装置、CNT回収装置、基材洗浄装置等が導入され、まさに「カーボンナノチューブキャパシタ開発プロジェクト」で開発した量産プロセスが小規模ながら実現し、100グラム/時の生産量で、スーパーグロース単層CNTを製造できるようになった。

製造されたスーパーグロース単層CNTは、産総研からの試料提供という形で幅広く国内企業へサンプル提供された。現在までに、200件以上の契約を行った。

さらには2013年度からは、実証プラントを日本ゼオンに施設貸して成果普及事業を活用し、スーパーグロース単層CNTを日本ゼオンから販売し、一步一步B2Bの形態に近づけてきた。

実証プラントで日本中に供給されたスーパーグロース単層CNTから多くの有望な用途が開発され、実用化へ向けて大きな弾みになった。技術研究組合単層CNT融合新材料研究開発機構(TASC)の中で、分散技術、塗布技術、評価技術、成形加工技術、複合化技術等の、スーパーグロース単層CNTを使いこなす技術が相次いで開発され、高耐熱性を示すCNTゴム複合材料、高伝熱性を有するCNT炭素繊維ゴム複合材料、銅と同程度の電気導電性を有しながら100倍の電流が流せるCNT銅複合材料等の優れた特性を有するさまざまな部材が開発され^[15]、企業の用途

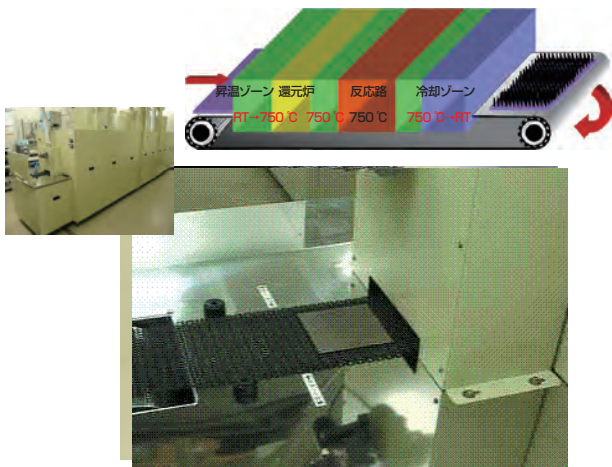


図14 連続合成・技術開発

開発を加速した。

このようなスーパーグロース単層 CNT への市場のニーズと分散、複合化等の周辺技術開発、および市場性を有する用途の開拓を受けて、日本ゼオンが 2014 年に商業工場の操業を決定し、2015 年 11 月に徳山で工場の竣工式が行われた。工場の前で飯島澄男氏 (元産業技術総合研究所ナノチューブ応用研究センター長)、私、湯村氏、荒川氏、上島貢氏 (日本ゼオン株式会社)、村山宣光氏 (産業技術総合研究所材料・化学領域長) とともに記念撮影をすることができ (図 15)、一つの区切りに到達したことを実感した。工場の竣工とスーパーグロース単層 CNT の商業生産は、ビジネスの世界から見たらスタート地点に立ったにすぎない。事業を大きく成長させるためには難問・課題が山積している。しかし、スーパーグロース単層 CNT が他の CNT と純度、長さ、比表面積において、圧倒的ともいえる優位性を有しているため、必ず大きな事業に育っていくと確信している。

最後に、私は、周期表を眺めることで、来る将来における CNT の立ち位置が展望できると考える。炭素は周期表 6 番目の原子である。1 番目、2 番目の水素、ヘリウムはガス、3 番目のリチウムは禁水物質、4 番目のベリリウムは猛毒である。炭素は固体状で人類が安心して使える元素として周期表のもっとも上位にいる。このことは、炭素は、原子核が小さいため、もっとも軽く、もつとも強い共有結合を持ち強いということを示している。その炭素を理想的な構造に組み上げた CNT は炭素の持てる性能を余すことなく引き出せる材料である。周期表は、この地球上で CNT を上回る強さ、軽さを持つ材料は創出できないことを教えてくれる。そのような CNT、一度本格的に実用化されたならば、人類社会が続く限り使われ続けるだろうと私は思っている。

日本で発見された CNT が、日本発の CNT 産業へと大



図 15 カーボンナノチューブ製造プラント (日本ゼオン株式会社 徳山工場) 前で

きく育ち、将来、社会のありとあらゆるところで使われ、“Carbon Nanotube Here, There, and Everywhere” となり人類社会の幸と持続に貢献する、そういう未来を創出するのが私の目標である。

6 謝辞

この研究を共に進めてきた飯島澄男、Futaba Don、桜井俊介、保田諭、渋谷明慶、高井広和、上島貢、荒川公平、廣田光仁、湯村守雄の各氏に心から感謝の意を表する。

この論文は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) 委託「カーボンナノチューブキャパシタ開発プロジェクト」で得られた成果に基づくものである。

参考文献

- [1] S. Iijima: Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature*, 354, 56–58 (1991).
- [2] D. S. Bethune, C. H. Kiang, M. S. DeVries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez and R. Beyers: Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls, *Nature*, 363, 605–607 (1993).
- [3] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y. H. Lee, S. G. Kim, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, G. E. Scuseria, D. Tomanek, J. E. Fischer and R. E. Smalley: Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes, *Science*, 273 (5274), 483–487 (1996).
- [4] C. Journet, W. K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. Lamy de La Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Lee and J. E. Fischer: Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique, *Nature*, 388 (6644), 756–758 (1997).
- [5] H. Dai, A. G. Rinzler, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert and R. E. Smalley: Single-wall nanotubes produced by metal-catalyzed disproportionation of carbon monoxide, *Chem. Phys. Lett.*, 260 (3), 471–475 (1996).
- [6] K. Hata, D. N. Futaba, K. Mizuno, T. Namai, M. Yumura and S. Iijima: Water-assisted highly efficient synthesis of impurity-free single-walled carbon nanotubes, *Science*, 306 (5700), 1362–1364 (2004).
- [7] D. N. Futaba, K. Hata, T. Namai, T. Yamada, K. Mizuno, Y. Hayamizu, M. Yumura and S. Iijima: 84% catalyst activity of water-assisted growth of single walled carbon nanotube forest characterization by a statistical and macroscopic approach, *J. Phys. Chem. B*, 110 (15), 8035–8038 (2006).
- [8] K. Hata, and Y. Sainoo and H. Shigekawa: Atomically resolved local variation of the barrier height of the flip-flop motion of single buckled dimers of Si(100), *Phys. Rev. Lett.*, 86 (14), 3084–3087 (2001).
- [9] P. Eklund, P. Ajayan, R. Blackmon, A. J. Hart, J. Kong, B. Pradhan, A. Rao and A. Rinzler: WTEC Panel report on International Assessment of Carbon Nanotube Manufacturing and Applications, WTEC, (2007).
- [10] T. Hiraoka, T. Yamada, K. Hata, D. N. Futaba, H. Kurachi, S. Uemura, M. Yumura and S. Iijima: Synthesis of single- and double-walled carbon nanotube forests on conducting metal foils, *J. Am. Chem. Soc.*, 128 (41), 13338–13339 (2006).
- [11] G. Chen, R. C. Davis, H. Kimura, S. Sakurai, M. Yumura, D. N. Futaba and K. Hata: The relationship between the growth rate and the lifetime in carbon nanotube synthesis, *Nanoscale*, 7, 8873–8878 (2015).

- [12] T. Yamada, T. Namai, K. Hata, D. N. Futaba, K. Mizuno, J. Fan, M. Yudasaka, M. Yumura and S. Iijima: Size-selective growth of double-walled carbon nanotube forests from engineered iron catalysts, *Nature Nanotechnology*, 1, 131–136 (2006).
- [13] H. Nishino, S. Yasuda, T. Namai, D. N. Futaba, T. Yamada, M. Yumura, S. Iijima and K. Hata: Water-assisted and highly efficient synthesis of single-walled carbon nanotubes forests from colloidal nanoparticle catalysts, *J. Phys. Chem. C*, 111 (48), 17961–17965 (2007).
- [14] S. Yasuda, D. N. Futaba, T. Yamada, J. Satou, A. Shibuya, H. Takai, K. Arakawa, M. Yumura and Kenji Hata: Improved and large area single-walled carbon nanotube forest growth by controlling the gas flow direction, *ACN Nano*, 3 (12), 4164–4170 (2009).
- [15] C. Subramaniam, T. Yamada, K. Kobashi, A. Sekiguchi, D. N. Futaba, M. Yumura and K. Hata: One hundred fold increase in current carrying capacity in a carbon nanotube–copper composite, *Nature Communications*, 4, 2202 (2013).

執筆者略歴

昌 賢治 (はた けんじ)

1996年東京大学工学系大学院物理工学科卒業。2003年に産総研に入所し、現在は産総研ナノチューブ実用化研究センターの研究センター長を務める。スーパーグロース法単層カーボンナノチューブの量産技術開発で、2016年に平成28年度全国発明表彰21世紀発明奨励賞、平成28年度科学技術分野の文部科学大臣表彰(開発部門)、第45回日本産業技術大賞審査委員会特別賞を受賞。



査読者との議論

議論1 全体について

コメント(清水 敏美:産業技術総合研究所)

この論文は執筆者が開発した単層カーボンナノチューブの革新的合成法をラボスケールから工業的量产化技術にまで高度化し、企業が世界初の量产工場を稼働するまでに至った経緯を紹介しています。執筆者自らが考える研究指針の下、必要不可欠と判断した多種多様な要素技術、さらには企業連携による要素技術の統合化のシナリオが簡潔に整理されてまとめられています。従来からの経験値がほとんどないナノ材料の製造プロセス設計において、執筆者や企業の情熱がその実現に大きく寄与した世界有数のナノテクノロジーであり、*Synthesiology* 論文としてふさわしい内容と言えます。

コメント(阿部 修治:武蔵野大学)

執筆者が開発したスーパーグロース法による単層CNTの生産技術開発について、開発の動機から、プロジェクトへの取り組み、量産プロセスの要素技術、そして現在の商業生産に至る状況まで、全体を見通しよく俯瞰することができる好論文となっています。初稿においては、執筆者ならではの「思い」がエッセイないし回顧録のような文学的表現で書かれている部分が少なからずありました。これがこの論文を個性的なものにしていますが、そうした部分が目立ちすぎると、論文として違和感が出てきます。*Synthesiology* 誌は原則、公的な学術誌を標榜しており、「研究成果の社会導入を目指した研究プロセスと成果を、科学技術の言葉で記述したものを論文とする」という編集方針を示しています。この論文は、全体としては科学技術の言葉でしっかり書かれていますので、その中に、そうではない文学的な言葉で書かれている部分が少しはあっても良いと思いますが、過剰

にならない程度にとどめるべきだと思います。

議論2 単層CNT合成法の比較

コメント・質問(清水 敏美)

執筆者は図3を引用しながら種々の単層CNTの合成法を重量、コスト、純度、品質の観点から比較を行っています。一方、この論文中では単層CNTの革新的合成法としてスーパーグロース法の優位性を反応炉の体積・時間当たりの合成収率、反応環境(真空系、開放系、等)、反応温度といった観点から議論しています。図3において、例えば、excellent(非常に良い)を4点、good(良い)を3点、moderate(普通)を2点、poor(悪い)を1点として、仮に重み付けを行った場合、担持触媒CVD法/流動床炉法が合計10点、スーパーグロース法が11点と計算され、それほど差異は認められません。比較の観点として、この論文で議論されている合成収率、反応環境、反応温度の3項目を加えることでよりスーパーグロース法の優位性が直感的に一般読者に伝わるのではないかと思います。それとも、図3の比較において、4つの観点に対する執筆者の重み付けがそれぞれ異なるのでしょうか。

回答(昌 賢治)

図3で示した4つの観点は合成されたカーボンナノチューブの持つ特徴を示したもので、従来の合成法と比較してスーパーグロース法がビジネス性を持つことを示しています。ご指摘の反応炉の体積・時間当たりの合成収率、反応環境(真空系、開放系、等)、反応温度といった観点は合成の条件での議論になります。これは各種合成法でも多種多様な合成形態がありえるため一義的に優劣を論じることは難しいところです。また、図3の事例において、Poorを1点、Moderateを2点、Goodを3点、Excellentを4点と重み付けをすることは、実用化を考えた場合には意味のあることではないと思います。

議論3 単層CNTの安全性

コメント(清水 敏美)

初稿において、単層CNTの安全性に対して開発者サイドの静観を示唆するかも知れない表現がありました。単層CNTの安全性に関しては、NEDOプロジェクトの成果として、当該CNT材料の取扱に従事する業務者に対して、カーボンナノチューブの安全性試験手順書と作業環境計測手引き等が公開されています。ナノ材料の開発にとって不可欠なELSI対策(倫理的・法的・社会的課題)およびEHS(環境・労働安全衛生)対策に関しても並行して研究開発を行ってきた経緯やその成果を適切に加筆あるいは引用を勧めます。

回答(昌 賢治)

産総研と日本ゼオン株式会社が主体的に行った事柄を中心に記述するように修正しました。当時はまだスーパーグロース法で作製されたカーボンナノチューブの安全性試験手順書あるいは作業環境手引きの作成につながるNEDOプロジェクトは実施されていませんでした。また、この論文の主題とは異なりますので、当時実施されていた各種EHS研究について詳しく述べることはしていません。

コメント(阿部 修治)

初稿において、執筆者個人の気持ちとは別に、アスベストの健康被害を科学的に否定しているかのように読者に誤解されかねない文章がありました。適宜、適切な文章への修正を勧めます。

回答(昌 賢治)

ご指摘の、科学的に証明されているアスベストの健康影響を否定するような印象を読者に与えかねない表現を修正しました。

議論4 単層CNTの量産

質問(阿部 修治)

3.1 単層CNT 量産技術開発における「量産」とは具体的にどの程

度の生産量をいうのでしょうか。2.2の文章中に「年間10トン」を個人的な一つの目標にしたような記述がありますが、2015年に稼働した日本ゼオン株式会社のカーボンナノチューブ生産プラントではこの目標を上回るものが実現できたと理解してよろしいでしょうか？

回答 (畠 賢治)

日本ゼオン株式会社から数値は発表されていません。そのため、この論文で発表することは控えております。

議論5 単層CNTのグレードと品質保証

質問 (清水 敏美)

多層CNTにおいては、その品質として、直径、長さ、純度、金属酸化物量、比表面積等が表記されていると思います。一方、今回の量産された単層CNTのグレードの種類、および品質を保証するためのパラメータはどのようなものを使用しているのでしょうか。ラマン分光法、光吸収分光法、熱重量測定法等で品質管理を行うのでしょうか。

回答 (畠 賢治)

一般論としては、スーパーグロース法で合成されたカーボンナノチューブは、比表面積が高いこと、純度が高いこと、長尺という特徴がありますが、実際の品質保証管理として使用されているのは主に純度と比表面積となります。

議論6 量産プロセスの要素技術

コメント (清水 敏美)

産総研が課題を解決する手法を開発し、日本ゼオン株式会社が手法の大面积化、連続化技術、生産技術を開発するという役割分担が示されています。4.1量産プロセスの要素技術に関して、図8の各要素技術(現在はグレー色)について、産総研寄与、日本ゼオン寄与、産総研+日本ゼオン寄与といった色分けができないでしょうか。この論文、4.1で述べられている各要素技術に関して開発担当者の主語がありません。主体的に実施した担当機関がさらに明確になれば読者の理解が深まると思います。

回答 (畠 賢治)

今回は産総研単独での執筆ということで、原則として産総研が担当した部分を主として記述しました。ただし、全体の流れの理解を容易にするために、日本ゼオン株式会社が担当された部分は公開されているところを中心に記述しました。産総研の課題と日本ゼオン株式会社の課題の切り分けにおいては、産総研が基盤技術を開発し、日本ゼオン株式会社がその量産手法を開発するという形になっています。また、大面积合成と連続合成に関しては日本ゼオン株式会社が主体となって研究を行いました。

コメント (阿部 修治)

4.1量産プロセスの要素技術において、さまざまな要素技術開発が記述されていますが、特に重要な技術についてはチームや共同研究者の貢献について言及することが望まれます。個々に記述することが難しければ、最後にまとめて謝辞という形でも結構です。

回答 (畠 賢治)

個々に記述することが難しいため、最後に関係者への謝辞をまとめて述べるよう修正しました。

議論7 要素技術の統合

コメント (清水 敏美)

4.1.7要素技術の統合の部分は4.1.1～4.1.6に述べられた内容とほとんどが重複した内容です。ここでは、統合した結果を最終的に整理した手法の結論を可能な範囲内で記述するのはいかがでしょうか。その際、図8を参照した説明であると読者には理解がしやすいと思います。

回答 (畠 賢治)

要素技術の統合は非常に苦労したところですが、現時点では公開できない部分が多く含まれているため、わかりやすく全体を網羅的に記述することは大変困難です。しかし、非常に苦労したところではありますので、幾つかの事例を用いて詳細を述べることにしました。そのような制約条件のなかでの文章であることをご理解いただければと思います。

編集方針

シンセシオロジー編集委員会

本ジャーナルの目的

本ジャーナルは、個別要素的な技術や科学的知見をいかに統合して、研究開発の成果を社会で使われる形にしておくか、という科学的知の統合に関する論文を掲載することを目的とする。この論文の執筆者としては、科学技術系の研究者や技術者を想定しており、研究成果の社会導入を目指した研究プロセスと成果を、科学技術の言葉で記述したものを論文とする。従来の学術ジャーナルにおいては、科学的な知見や技術的な成果を事実（すなわち事実に知識）として記載したものが学術論文であったが、このジャーナルにおいては研究開発の成果を社会に活かすために何を行なえば良いかについての知見（すなわち当為的知識）を記載したものを論文とする。これをジャーナルの上で蓄積することによって、研究開発を社会に活かすための方法論を確立し、そしてその一般原理を明らかにすることを目指す。さらに、このジャーナルの読者が自分たちの研究開発を社会に活かすための方法や指針を獲得することを期待する。

研究論文の記載内容について

研究論文の内容としては、社会に活かすことを目的として進めて来た研究開発の成果とプロセスを記載するものとする。研究開発の目標が何であるか、そしてその目標が社会的にどのような価値があるかを記述する（次ページに記載した執筆要件の項目1および2）。そして、目標を達成するために必要となる要素技術をどのように選定し、統合しようと考えたか、またある社会問題を解決するためには、どのような新しい要素技術が必要であり、それをどのように選定・統合しようとしたか、そのプロセス（これをシナリオと呼ぶ）を詳述する（項目3）。このとき、実際の研究に携わったものでなければ分からない内容であることを期待する。すなわち、結果としての要素技術の組合せの記載をするのではなく、どのような理由によって要素技術を選定したのか、どのような理由で新しい方法を導入したのか、について論理的に記述されているものとする（項目4）。例えば、社会導入のためには実験室的製造方法では対応できないため、社会の要請は精度向上よりも適用範囲の広さにあるため、また現状の社会制度上の制約があるため、などの理由を記載する。この時、個別の要素技術の内容の学術的詳細は既に発表済みの論文を引用する形として、重要なポイントを記載するだけで良いものとする。そして、これらの要素技術は互いにどのような関係にあり、それらを統合

するプロセスにおいて解決すべき問題は何であったか、そしてどのようにそれを解決していったか、などを記載する（項目5）。さらに、これらの研究開発の結果として得られた成果により目標にどれだけ近づけたか、またやり残したことは何であるかを記載するものとする（項目6）。

対象とする研究開発について

本ジャーナルでは研究開発の成果を社会に活かすための方法論の獲得を目指すことから、特定の分野の研究開発に限定することはしない。むしろ幅広い分野の科学技術の論文の集積をすることによって、分野に関わらない一般原理を導き出すことを狙いとしている。したがって、専門外の研究者にも内容が理解できるように記述することが必要であるとともに、その専門分野の研究者に対しても学術論文としての価値を示す内容でなければならない。

論文となる研究開発としては、その成果が既に社会に導入されたものに限定することなく、社会に活かすことを念頭において実施している研究開発も対象とする。また、既に社会に導入されているものの場合、ビジネス的に成功しているものである必要はないが、単に製品化した過程を記述するのではなく、社会への導入を考慮してどのように技術を統合していったのか、その研究プロセスを記載するものとする。

査読について

本ジャーナルにおいても、これまでの学術ジャーナルと同様に査読プロセスを設ける。しかし、本ジャーナルの査読はこれまでの学術雑誌の査読方法とは異なる。これまでの学術ジャーナルでは事実の正しさや結果の再現性など記載内容の事実性についての観点が重要視されているのに対して、本ジャーナルでは要素技術の組合せの論理性や、要素技術の選択における基準の明確さ、またその有効性や妥当性を重要視する（次ページに査読基準を記載）。

一般に学術ジャーナルに掲載されている論文の質は査読の項目や採録基準によって決まる。本ジャーナルの査読においては、研究開発の成果を社会に活かすために必要なプロセスや考え方が過不足なく書かれているかを評価する。換言すれば、研究開発の成果を社会に活かすためのプロセスを知るために必要なことが書かれているかを見るのが査読者の役割であり、論文の読者の代弁者として読者の知りたいことの記載の有無を判定するものとする。

通常の学術ジャーナルでは、公平性を保証するという理由により、査読者は匿名であり、また査読プロセスは秘匿される。確立された学術ジャーナルにおいては、その質を維持するために公平性は重要であると考えられているからである。しかし、科学者集団によって確立されてきた事実的知識を記載する論文形式に対して、なすべきことは何であるかという当為的知識を記載する論文のあり方については、論文に記載すべき内容、書き方、またその基準などを模索していかなければならない。そのためには査読プロセスを秘匿するのではなく、公開していく方法をとる。すなわち、査読者とのやり取り中で、論文の内容に関して重要な議論については、そのやり取りを掲載することにする。さらには、論文の本文には記載できなかった著者の考えなども、査読者とのやり取りを通して公開する。このように査読プロセスに透明性を持たせ、どのような査読プロセスを経て掲載に至ったかを開示することで、ジャーナルの質を担保する。また同時に、査読プロセスを開示することによって、投稿者がこのジャーナルの論文を執筆するときの注意点を理解する助けとする。なお、本ジャーナルのように新しい論文形式を確立するためには、著者と査読者との共同作業によって論文を完成させていく必要があり、掲載された論文は著者と査読者の共同作業の結果ともいえることから、査読者氏名も公表する。

参考文献について

前述したように、本ジャーナルの論文においては、個別の要素技術については他の学術ジャーナルで公表済みの論文を引用するものとする。また、統合的な組合せを行う要素技術について、それぞれの要素技術の利点欠点について記載されている論文なども参考文献となる。さらに、本ジャーナルの発行が蓄積されてきたのちには、本ジャーナルの掲載論文の中から、要素技術の選択の考え方や問題点の捉え方が類似していると思われる論文を引用することを推奨する。これによって、方法論の一般原理の構築に寄与することになる。

掲載記事の種類について

巻頭言などの総論、研究論文、そして論説などから本ジャーナルは構成される。巻頭言などの総論については原則的には編集委員会からの依頼とする。研究論文は、研究実施者自身が行った社会に活かすための研究開発の内容とプロセスを記載したもので、上記の査読プロセスを経て掲載とする。論説は、科学技術の研究開発のなかで社会に活かすことを目指したものを概説するなど、内容を限定することなく研究開発の成果を社会に活かすために有益な知識となる内容であれば良い。総論や論説は編集委員会が、内容が本ジャーナルに適しているか確認した上で掲載の可否を判断し、査読は行わない。研究論文および論説は、国内外からの投稿を受け付ける。なお、原稿については日本語、英語いずれも可とする。

執筆要件と査読基準

(2008.01)

項目	執筆要件	査読基準	
1	研究目標	研究目標（「製品」、あるいは研究者の夢）を設定し、記述する。	研究目標が明確に記述されていること。
2	研究目標と社会とのつながり	研究目標と社会との関係、すなわち社会的価値を記述する。	研究目標と社会との関係が合理的に記述されていること。
3	シナリオ	研究目標を実現するための道筋（シナリオ・仮説）を科学技術の言葉で記述する。	道筋（シナリオ・仮説）が合理的に記述されていること。
4	要素の選択	研究目標を実現するために選択した要素技術（群）を記述する。 また、それらの要素技術（群）を選択した理由を記述する。	要素技術（群）が明確に記述されていること。 要素技術（群）の選択の理由が合理的に記述されていること。
5	要素間の関係と統合	選択した要素が相互にどう関係しているか、またそれらの要素をどのように構成・統合して研究目標を実現していったかを科学技術の言葉で記述する。	要素間の関係と統合が科学技術の言葉で合理的に記述されていること。
6	結果の評価と将来の展開	研究目標の達成の度合いを自己評価する。 本研究をベースとして将来の研究展開を示唆する。	研究目標の達成の度合いと将来の研究展開が客観的、合理的に記述されていること。
7	オリジナリティ	既刊の他研究論文と同じ内容の記述をしない。	既刊の他研究論文と同じ内容の記述がないこと。

投稿規定

シンセシオロジー編集委員会

制定	2007年12月26日
改正	2008年6月18日
改正	2008年10月24日
改正	2009年3月23日
改正	2010年8月5日
改正	2012年2月16日
改正	2013年4月17日
改正	2014年5月9日
改正	2014年11月17日
改正	2015年4月1日
改正	2015年10月1日

1 掲載記事の種類と概要

シンセシオロジーの記事には下記の種類がある。

・研究論文、論説、座談会記事、読者フォーラム

このうち、研究論文、論説は、原則として、投稿された原稿から査読を経て掲載する。座談会記事は編集委員会の企画で記事を作成して掲載する。読者フォーラムは読者により寄稿されたものを編集委員会で内容を検討の上で掲載を決定する。いずれの記事も、多様な研究分野・技術分野にまたがる読者が理解できるように書かれたものとする。記事の概要は下記の通り。

①研究論文

成果を社会に活かすことを目的とした研究開発の進め方とその基となる考え方（これをシナリオと呼ぶ）、その結果としての研究成果を、実際に遂行された研究開発に関する自らの経験や分析に基づき、論理立てて記述した論文。シナリオやその要素構成（選択・統合）についての著者の独自性を論文としての要件とするが、研究成果が既に社会に活かされていることは要件とはしない。投稿された原稿は複数名の査読者による査読を行い、査読者との議論を基に著者が最終原稿を作成する。なお、編集委員会の判断により査読者と著者とで直接面談（電話・メール等を含む）で意見交換を行う場合がある。

②論説

研究開発の成果を社会に活かすあるいは社会に広めるための、考えや主張あるいは動向・分析などを記述した記事。主張の独自性は要件としないが、既公表の記事と同一あるいは類似のものではないものとする。投稿された原稿は編集委員による内容の確認を行い、必要な修正点等があればそれを著者に伝え、著者はそれに基づいて最終原稿を作成する。

③座談会記事

編集委員会が企画した座談会あるいは対談等を記事にしたもの。座談会参加者の発言や討論を元に原稿を書き起したもので、必要に応じて、座談会後に発言を補足するための追記等を行うことがある。

④読者フォーラム

シンセシオロジーに掲載された記事に対する意見や感想また本誌の主旨に合致した読者への有益な情報提供など

を掲載した記事とする。1,200文字以内で自由書式とする。編集委員会で内容を検討の上で掲載を決定する。

2 投稿資格

投稿原稿の著者は、本ジャーナルの編集方針にかなう内容が記載されていれば、所属機関による制限並びに科学技術の特定分野による制限も行わない。ただし、オーサーシップについて記載があること（著者全員が、本論文についてそれぞれ本質的な寄与をしていることを明記していること）。

3 原稿の書き方

3.1 一般事項

3.1.1 投稿原稿は日本語あるいは英語で受け付ける。査読により掲載可となった論文または記事はSynthesiology (ISSN1882-6229) に掲載されるとともに、このオリジナル版の約4ヶ月後に発行される予定の英語版のSynthesiology - English edition (ISSN1883-0978) にも掲載される。このとき、原稿が英語の場合にはオリジナル版と同一のものを英語版に掲載するが、日本語で書かれている場合には、著者はオリジナル版の発行後2ヶ月以内に英語翻訳原稿を提出すること。

3.1.2 研究論文については、下記の研究論文の構成および書式にしたがうものとし、論説については、構成・書式は研究論文に準拠するものとするが、サブタイトルおよび要約はなくても良い。

3.1.3 研究論文は、原著（新たな著作）に限る。

3.1.4 研究倫理に関わる各種ガイドラインを遵守すること。

3.2 原稿の構成

3.2.1 タイトル（含サブタイトル）、要旨、著者名、所属・連絡先、本文、キーワード（5つ程度）とする。

3.2.2 タイトル、要旨、著者名、キーワード、所属・連絡先については日本語および英語で記載する。

3.2.3 原稿等はワープロ等を用いて作成し、A4判縦長の用紙に印字する。図・表・写真を含め、原則として刷り上り6頁程度とする。

3.2.4 研究論文または論説の場合には表紙を付け、表紙には記事の種類（研究論文か論説）を明記する。

3.2.5 タイトルは和文で10～20文字（英文では5～10ワード）前後とし、広い読者層に理解可能なものとする。研究

論文には和文で15～25文字（英文では7～15ワード）前後のサブタイトルを付け、専門家の理解を助けるものとする。

3.2.6 要約には、社会への導入のためのシナリオ、構成した技術要素とそれを選択した理由などの構成方法の考え方も記載する。

3.2.7 和文要約は300文字以内とし、英文要約（125ワード程度）は和文要約の内容とする。英語論文の場合には、和文要約は省略することができる。

3.2.8 本文は、和文の場合は9,000文字程度とし、英文の場合は刷上りで同程度（3,400ワード程度）とする。

3.2.9 掲載記事には著者全員の執筆者履歴（各自200文字程度。英文の場合は75ワード程度。）及びその後、本質的な寄与が何であったかを記載する。なお、その際本質的な寄与をした他の人が抜けていないかも確認のこと。

3.2.10 研究論文における査読者との議論は査読者名を公開して行い、査読プロセスで行われた主な論点について3,000文字程度（2ページ以内）で編集委員会が編集して掲載する。

3.2.11 原稿中に他から転載している図表等や、他の論文等からの引用がある場合には、執筆者が予め使用許可をとったうえで転載許可等の明示や、参考文献リスト中へ引用元の記載等、適切な措置を行う。なお、使用許可書のコピーを1部事務局まで提出すること。また、直接的な引用の場合には引用部分を本文中に記載する。

3.3 書式

3.3.1 見出しは、大見出しである「章」が1、2、3、…、中見出しである「節」が1.1、1.2、1.3…、小見出しである「項」が1.1.1、1.1.2、1.1.3…、「目」が1.1.1.1、1.1.1.2、1.1.1.3…とする。

3.3.2 和文原稿の場合には以下のようにする。本文は「である調」で記述し、章の表題に通し番号をつける。段落の書き出しは1字あけ、句読点は「。」および「、」を使う。アルファベット・数字・記号は半角とする。また年号は西暦で表記する。

3.3.3 図・表・写真についてはそれぞれ通し番号をつけ、適切な表題・説明文（20～40文字程度。英文の場合は10～20ワード程度。）を記載のうえ、本文中における挿入位置を記

入する。

3.3.4 図については画像ファイル（掲載サイズで350 dpi以上）を提出する。原則は白黒印刷とする。

3.3.5 写真については画像ファイル（掲載サイズで350 dpi以上）で提出する。原則は白黒印刷とする。

3.3.6 参考文献リストは論文中の参照順に記載する。

雑誌：[番号] 著者名：表題、雑誌名（イタリック）、巻（号）、開始ページ-終了ページ（発行年）。

書籍（単著または共著）：[番号] 著者名：書名（イタリック）、開始ページ-終了ページ、発行所、出版地（発行年）。

ウェブサイト：[番号] 著者名（更新年）：ウェブページの題名、ウェブサイトの名称（著者と同じ場合は省略可）、URL、閲覧日。

4 原稿の提出

原稿の提出は紙媒体で1部および原稿提出チェックシート（Word ファイル）も含め電子媒体も下記宛に提出する。

〒305-8560

茨城県つくば市梅園1-1-1 つくば中央第1

産業技術総合研究所 企画本部広報サービス室内

シンセシオロジー編集委員会事務局

なお、投稿原稿は原則として返却しない。

5 著者校正

著者校正は1回行うこととする。この際、印刷上の誤り以外の修正・訂正は原則として認められない。

6 内容の責任

掲載記事の内容の責任は著者にあるものとする。

7 著作権

本ジャーナルに掲載された全ての記事の著作権は産業技術総合研究所に帰属する。

問い合わせ先：

産業技術総合研究所 企画本部広報サービス室内

シンセシオロジー編集委員会事務局

電話：029-862-6217、ファックス：029-862-6212

E-mail：synthesiology-ml@aist.go.jp

Editorial Policy

Synthesiology Editorial Board

Objective of the journal

The objective of *Synthesiology* is to publish papers that address the integration of scientific knowledge or how to combine individual elemental technologies and scientific findings to enable the utilization in society of research and development efforts. The authors of the papers are researchers and engineers, and the papers are documents that describe, using “scientific words”, the process and the product of research which tries to introduce the results of research to society. In conventional academic journals, papers describe scientific findings and technological results as facts (i.e. factual knowledge), but in *Synthesiology*, papers are the description of “the knowledge of what ought to be done” to make use of the findings and results for society. Our aim is to establish methodology for utilizing scientific research result and to seek general principles for this activity by accumulating this knowledge in a journal form. Also, we hope that the readers of *Synthesiology* will obtain ways and directions to transfer their research results to society.

Content of paper

The content of the research paper should be the description of the result and the process of research and development aimed to be delivered to society. The paper should state the goal of research, and what values the goal will create for society (Items 1 and 2, described in the Table). Then, the process (the scenario) of how to select the elemental technologies, necessary to achieve the goal, how to integrate them, should be described. There should also be a description of what new elemental technologies are required to solve a certain social issue, and how these technologies are selected and integrated (Item 3). We expect that the contents will reveal specific knowledge only available to researchers actually involved in the research. That is, rather than describing the combination of elemental technologies as consequences, the description should include the reasons why the elemental technologies are selected, and the reasons why new methods are introduced (Item 4). For example, the reasons may be: because the manufacturing method in the laboratory was insufficient for industrial application; applicability was not broad enough to stimulate sufficient user demand rather than improved accuracy; or because there are limits due to current regulations. The academic details of the individual elemental technology should be provided by citing published papers, and only the important points can be described. There should be description of how these elemental technologies

are related to each other, what are the problems that must be resolved in the integration process, and how they are solved (Item 5). Finally, there should be descriptions of how closely the goals are achieved by the products and the results obtained in research and development, and what subjects are left to be accomplished in the future (Item 6).

Subject of research and development

Since the journal aims to seek methodology for utilizing the products of research and development, there are no limitations on the field of research and development. Rather, the aim is to discover general principles regardless of field, by gathering papers on wide-ranging fields of science and technology. Therefore, it is necessary for authors to offer description that can be understood by researchers who are not specialists, but the content should be of sufficient quality that is acceptable to fellow researchers.

Research and development are not limited to those areas for which the products have already been introduced into society, but research and development conducted for the purpose of future delivery to society should also be included.

For innovations that have been introduced to society, commercial success is not a requirement. Notwithstanding there should be descriptions of the process of how the technologies are integrated taking into account the introduction to society, rather than describing merely the practical realization process.

Peer review

There shall be a peer review process for *Synthesiology*, as in other conventional academic journals. However, peer review process of *Synthesiology* is different from other journals. While conventional academic journals emphasize evidential matters such as correctness of proof or the reproducibility of results, this journal emphasizes the rationality of integration of elemental technologies, the clarity of criteria for selecting elemental technologies, and overall efficacy and adequacy (peer review criteria is described in the Table).

In general, the quality of papers published in academic journals is determined by a peer review process. The peer review of this journal evaluates whether the process and rationale necessary for introducing the product of research and development to society are described sufficiently well.

In other words, the role of the peer reviewers is to see whether the facts necessary to be known to understand the process of introducing the research finding to society are written out; peer reviewers will judge the adequacy of the description of what readers want to know as reader representatives.

In ordinary academic journals, peer reviewers are anonymous for reasons of fairness and the process is kept secret. That is because fairness is considered important in maintaining the quality in established academic journals that describe factual knowledge. On the other hand, the format, content, manner of text, and criteria have not been established for papers that describe the knowledge of “what ought to be done.” Therefore, the peer review process for this journal will not be kept secret but will be open. Important discussions pertaining to the content of a paper, may arise in the process of exchanges with the peer reviewers and they will also be published. Moreover, the vision or desires of the author that cannot be included in the main text will be presented in the exchanges. The quality of the journal will be guaranteed by making the peer review process transparent and by disclosing the review process that leads to publication.

Disclosure of the peer review process is expected to indicate what points authors should focus upon when they contribute to this journal. The names of peer reviewers will be published since the papers are completed by the joint effort of the authors and reviewers in the establishment of the new paper format for *Synthesiology*.

References

As mentioned before, the description of individual elemental technology should be presented as citation of papers published in other academic journals. Also, for elemental technologies that are comprehensively combined, papers that describe advantages and disadvantages of each elemental technology can be used as references. After many papers are accumulated through this journal, authors are recommended to cite papers published in this journal that present similar procedure about the selection of elemental technologies and the introduction to society. This will contribute in establishing a general principle of methodology.

Types of articles published

Synthesiology should be composed of general overviews such as opening statements, research papers, and editorials. The Editorial Board, in principle, should commission overviews. Research papers are description of content and the process of research and development conducted by the researchers themselves, and will be published after the peer review process is complete. Editorials are expository articles for science and technology that aim to increase utilization by society, and can be any content that will be useful to readers of *Synthesiology*. Overviews and editorials will be examined by the Editorial Board as to whether their content is suitable for the journal. Entries of research papers and editorials are accepted from Japan and overseas. Manuscripts may be written in Japanese or English.

Required items and peer review criteria (January 2008)

	Item	Requirement	Peer Review Criteria
1	Research goal	Describe research goal (“product” or researcher's vision).	Research goal is described clearly.
2	Relationship of research goal and the society	Describe relationship of research goal and the society, or its value for the society.	Relationship of research goal and the society is rationally described.
3	Scenario	Describe the scenario or hypothesis to achieve research goal with “scientific words” .	Scenario or hypothesis is rationally described.
4	Selection of elemental technology(ies)	Describe the elemental technology(ies) selected to achieve the research goal. Also describe why the particular elemental technology(ies) was/were selected.	Elemental technology(ies) is/are clearly described. Reason for selecting the elemental technology(ies) is rationally described.
5	Relationship and integration of elemental technologies	Describe how the selected elemental technologies are related to each other, and how the research goal was achieved by composing and integrating the elements, with “scientific words” .	Mutual relationship and integration of elemental technologies are rationally described with “scientific words” .
6	Evaluation of result and future development	Provide self-evaluation on the degree of achievement of research goal. Indicate future research development based on the presented research.	Degree of achievement of research goal and future research direction are objectively and rationally described.
7	Originality	Do not describe the same content published previously in other research papers.	There is no description of the same content published in other research papers.

Instructions for Authors

“*Synthesiology*” Editorial Board

Established December 26, 2007

Revised June 18, 2008

Revised October 24, 2008

Revised March 23, 2009

Revised August 5, 2010

Revised February 16, 2012

Revised April 17, 2013

Revised May 9, 2014

Revised November 17, 2014

Revised April 1, 2015

Revised October 1, 2015

1 Types of articles submitted and their explanations

The articles of *Synthesiology* include the following types:

- Research papers, commentaries, roundtable talks, and readers’ forums

Of these, the submitted manuscripts of research papers and commentaries undergo review processes before publication. The roundtable talks are organized, prepared, and published by the Editorial Board. The readers’ forums carry writings submitted by the readers, and the articles are published after the Editorial Board reviews and approves. All articles must be written so they can be readily understood by the readers from diverse research fields and technological backgrounds. The explanations of the article types are as follows.

① Research papers

A research paper rationally describes the concept and the design of R&D (this is called the scenario), whose objective is to utilize the research results in society, as well as the processes and the research results, based on the author’s experiences and analyses of the R&D that was actually conducted. Although the paper requires the author’s originality for its scenario and the selection and integration of elemental technologies, whether the research result has been (or is being) already implemented in society at that time is not a requirement for the submission. The submitted manuscript is reviewed by several reviewers, and the author completes the final draft based on the discussions with the reviewers. Views may be exchanged between the reviewers and authors through direct contact (including telephone conversations, e-mails, and others), if the Editorial Board considers such exchange necessary.

② Commentaries

Commentaries describe the thoughts, statements, or trends and analyses on how to utilize or spread the results of R&D to society. Although the originality of the statements is not required, the commentaries should not be the same or similar to any articles published in the past. The submitted manuscripts will be reviewed by the Editorial Board. The authors will be contacted if corrections or revisions are necessary, and the authors complete the final draft based on the Board members’ comments.

③ Roundtable talks

Roundtable talks are articles of the discussions or

interviews that are organized by the Editorial Board. The manuscripts are written from the transcripts of statements and discussions of the roundtable participants. Supplementary comments may be added after the roundtable talks, if necessary.

④ Readers’ forums

The readers’ forums include the readers’ comments or thoughts on the articles published in *Synthesiology*, or articles containing information useful to the readers in line with the intent of the journal. The forum articles may be in free format, with 1,200 Japanese characters or less. The Editorial Board will decide whether the articles will be published.

2 Qualification of contributors

There are no limitations regarding author affiliation or discipline as long as the content of the submitted article meets the editorial policy of *Synthesiology*, except authorship should be clearly stated. (It should be clearly stated that all authors have made essential contributions to the paper.)

3 Manuscripts

3.1 General

3.1.1 Articles may be submitted in Japanese or English.

Accepted articles will be published in *Synthesiology* (ISSN 1882-6229) in the language they were submitted. All articles will also be published in *Synthesiology - English edition* (ISSN 1883-0978). The English edition will be distributed throughout the world approximately four months after the original *Synthesiology* issue is published. Articles written in English will be published in English in both the original *Synthesiology* as well as the English edition. Authors who write articles for *Synthesiology* in Japanese will be asked to provide English translations for the English edition of the journal within 2 months after the original edition is published.

3.1.2 Research papers should comply with the structure and format stated below, and editorials should also comply with the same structure and format except subtitles and abstracts are unnecessary.

3.1.3 Research papers should only be original papers (new literary work).

3.1.4 Research papers should comply with various guidelines of research ethics.

3.2 Structure

3.2.1 The manuscript should include a title (including subtitle), abstract, the name(s) of author(s), institution/contact, main text, and keywords (about 5 words).

3.2.2 Title, abstract, name of author(s), keywords, and institution/contact shall be provided in Japanese and English.

3.2.3 The manuscript shall be prepared using word processors or similar devices, and printed on A4-size portrait (vertical) sheets of paper. The length of the manuscript shall be, about 6 printed pages including figures, tables, and photographs.

3.2.4 Research papers and editorials shall have front covers and the category of the articles (research paper or editorial) shall be stated clearly on the cover sheets.

3.2.5 The title should be about 10–20 Japanese characters (5–10 English words), and readily understandable for a diverse readership background. Research papers shall have subtitles of about 15–25 Japanese characters (7–15 English words) to help recognition by specialists.

3.2.6 The abstract should include the thoughts behind the integration of technological elements and the reason for their selection as well as the scenario for utilizing the research results in society.

3.2.7 The abstract should be 300 Japanese characters or less (125 English words). The Japanese abstract may be omitted in the English edition.

3.2.8 The main text should be about 9,000 Japanese characters (3,400 English words).

3.2.9 The article submitted should be accompanied by profiles of all authors, of about 200 Japanese characters (75 English words) for each author. The essential contribution of each author to the paper should also be included. Confirm that all persons who have made essential contributions to the paper are included.

3.2.10 Discussion with reviewers regarding the research paper content shall be done openly with names of reviewers disclosed, and the Editorial Board will edit the highlights of the review process to about 3,000 Japanese characters (1,200 English words) or a maximum of 2 pages. The edited discussion will be attached to the main body of the paper as part of the article.

3.2.11 If there are reprinted figures, graphs or citations from other papers, prior permission for citation must be obtained and should be clearly stated in the paper, and the sources should be listed in the reference list. A copy of the permission should be sent to the Publishing Secretariat. All verbatim quotations should be placed in quotation marks or marked clearly within the paper.

3.3 Format

3.3.1 The headings for chapters should be 1, 2, 3..., for subchapters, 1.1, 1.2, 1.3..., for sections, 1.1.1, 1.1.2, 1.1.3, for subsections, 1.1.1.1, 1.1.1.2, 1.1.1.3.

3.3.2 The chapters, subchapters, and sections should be enumerated. There should be one line space before each paragraph.

3.3.3 Figures, tables, and photographs should be enumerated. They should each have a title and an

explanation (about 20–40 Japanese characters or 10–20 English words), and their positions in the text should be clearly indicated.

3.3.4 For figures, image files (resolution 350 dpi or higher) should be submitted. In principle, the final print will be in black and white.

3.3.5 For photographs, image files (resolution 350 dpi or higher) should be submitted. In principle, the final print will be in black and white.

3.3.6 References should be listed in order of citation in the main text.

Journal—[No.] Author(s): Title of article, *Title of journal* (italic), Volume(Issue), Starting page–Ending page (Year of publication).

Book—[No.] Author(s): *Title of book* (italic), Starting page–Ending page, Publisher, Place of Publication (Year of publication).

Website—[No.] Author(s) name (updating year): Title of a web page, Name of a website (The name of a website is possible to be omitted when it is the same as an author name), URL, Access date.

4 Submission

One printed copy or electronic file (Word file) of manuscript with a checklist attached should be submitted to the following address:

Synthesiology Editorial Board
c/o Public Relations Information Office, Planning Headquarters, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology(AIST)
Tsukuba Central 1, 1-1-1 Umezono, Tsukuba
305-8560

E-mail: synthesiology-ml@aist.go.jp

The submitted article will not be returned.

5 Proofreading

Proofreading by author(s) of articles after typesetting is complete will be done once. In principle, only correction of printing errors are allowed in the proofreading stage.

6 Responsibility

The author(s) will be solely responsible for the content of the contributed article.

7 Copyright

The copyright of the articles published in “*Synthesiology*” and “*Synthesiology English edition*” shall belong to the National Institute of Advanced Industrial Science and Technology(AIST).

Inquiries:

Synthesiology Editorial Board
c/o Public Relations Information Office, Planning Headquarters, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology(AIST)
Tel: +81-29-862-6217 Fax: +81-29-862-6212
E-mail: synthesiology-ml@aist.go.jp

編集後記

前号に引き続き、特集号の第二弾として「ナノ材料」に関連する5報の研究論文を掲載した9巻3号をお届けします。十億分の1メートル（ナノメートル）のサイズ領域で形成する“構造”や、発現する“機能”を工学的に活用して産業や社会に実装するのがナノテクノロジーの最終目標であり、使命とも言えます。ナノテクノロジーが全ての産業の核となる最先端共通基盤技術である所以です。今から約10年前の2008年度に策定された第三期科学技術基本計画においてナノテクノロジー・材料分野が重点推進分野の一つとして位置づけられました。今回ご紹介するナノ材料の研究ルーツはそれ以前に遡ります。また、ナノテクノロジーは、例えばナノメートルサイズの材料を社会実装するために、メートルサイズまで9桁近くのサイズの壁を超えて階層的に諸技術を連結させる技術であるため異分野、異業種の連携、融合が不可欠です。そのため、社会が認める価値を創製するための研究目標や戦略に対して個別要素技術や科学的知見がどのようなシナリオで統合され、構成されたかのストーリーは本誌が求めるSynthesiology（構成学）の恰好の題材となります。

例えば、カーボンナノチューブを代表とするナノ材料はその電子的、磁氣的、工学的な特性により世の中を変革するポテンシャルを有しています。しかし、そのサイズの極小さのため社会が扱える材料とするためには、言い換えれば、微視的な特性を保持しながら巨視的に発現させるには従来の経験値がない新規で革新的な生産プロセスが必要です。スーパーグロース法に関する論文では、単層カーボン

ナノチューブの生産技術をラボスケールから、要素技術が全く異なるプラントスケールまで高めた研究シナリオにご注目ください。さらに、マトリクス材料へのナノ材料の分散化、複合化技術の開拓も重要です。人間調和型高分子アクチュエータの開発に関する論文では、カーボンナノチューブを電極に利用して視覚障害者が利用できる点字ディスプレイを携帯化、フィルム化、軽量化したことが大きなポイントとなります。高性能吸着剤ハスクレイの開発に関する論文では、省エネシステム用吸着剤の開発において天然鉱物のナノ材料に見切りをつけ、最終的に人工的な合成物を開発した研究ストーリーが大きな魅力となっています。

また、製造物の大面積化、薄膜化、システム化など多様な階層化や生産、プロセス技術も不可欠です。グラフェンの高品質高速大面積CVD合成に関する論文では、柔軟性のある透明導電フィルム利用に向けたプラズマ援成膜プロセス開発の詳細シナリオが詳細なデータ解析とともに紹介されています。放射性セシウム汚染灰除染技術に関する論文では古くから知られる青色顔料であるプルシアンブルーを原料に汚染灰の除染システムまで高度化した技術に圧倒されます。本特集号ではナノメートルサイズの空孔、空隙部を有するナノ材料がアクチュエータ、透明導電フィルム、放射性物質除去材料、調湿材料、電子材料などとして社会的価値を高めた構成学の事例が満載となっておりますので、ご堪能いただければ幸いです。

（編集幹事 清水 敏美）

シンセシオロジー編集委員会

委員長：金山 敏彦

副委員長：湯元 昇 (国立循環器病研究センター)、四元 弘毅

幹事 (編集及び査読)：池上 敬一、栗本 史雄、清水 敏美、富樫 茂子、山田 由佳

幹事 (普及)：赤松 幹之、小林 直人 (早稲田大学)

幹事 (出版)：高橋 正春

委員：安宅 龍明 (先端素材高速開発技術研究組合)、綾 信博、一村 信吾 (名古屋大学)、小賀坂 康志 (国立研究開発法人 科学技術振興機構)、小野 晃、景山 晃、後藤 雅式、竹下 満 (国立研究開発法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構)、多屋 秀人 (株式会社 J-Space)、内藤 茂樹、藤井 賢一、松井 俊浩 (国立研究開発法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構)、吉川 弘之 (国立研究開発法人 科学技術振興機構)

事務局：国立研究開発法人 産業技術総合研究所 企画本部広報サービス室内 シンセシオロジー編集委員会事務局

〒305-8560 つくば市梅園 1-1-1 中央第1 産業技術総合研究所企画本部広報サービス室内

TEL：029-862-6217 FAX：029-862-6212

E-mail：synthesiology-ml@aist.go.jp

ホームページ：http://www.aist.go.jp/aist_j/aistinfo/synthesiology/index.html

●本誌掲載記事の無断転載を禁じます。

Synthesiology Editorial Board

Editor in Chief: T. KANAYAMA

Senior Executive Editor: N. YUMOTO (National Cerebral and Cardiovascular Center), H. YOTSUMOTO

Executive Editors: K. IKEGAMI, C. KURIMOTO, T. SHIMIZU, S. TOGASHI, Y. YAMADA, M. AKAMATSU, N. KOBAYASHI (Waseda University), M. TAKAHASHI

Editors: T. ATAKA (Research Association of High-Throughput Design and Development for Advanced Functional Materials(Hi-Mat)), N. AYA, S. ICHIMURA (Nagoya University), Y. OGASAKA (Japan Science and Technology Agency), A. ONO, A. KAGEYAMA, M. GOTOH, M. TAKESHITA (New Energy and Industrial Technology Development Organization), H. TAYA (J-Space Inc.), S. NAITOU, K. FUJII, T. MATSUI (New Energy and Industrial Technology Development Organization), H. YOSHIKAWA (Japan Science and Technology Agency)

Publishing Secretariat: Public Relations Information Office, Planning Headquarters, AIST

c/o Public Relations Information Office, Planning Headquarters, AIST

Tsukuba Central 1, 1-1-1 Umezono, Tsukuba 305-8560, Japan

Tel: +81-29-862-6217 Fax: +81-29-862-6212

E-mail: synthesiology-ml@aist.go.jp

URL: http://www.aist.go.jp/aist_e/research_results/publications/synthesiology_e

● Reproduction in whole or in part without written permission is prohibited.

「Synthesiology」の趣旨 — 研究成果を社会に活かす知の蓄積 —

科学的な発見や発明が社会に役立つまでに長い時間がかかったり、忘れ去られ葬られたりしてしまうことを、悪夢の時代、死の谷、と呼び、研究活動とその社会寄与との間に大きなギャップがあることが認識されている。そのため、研究者自身がこのギャップを埋める研究活動を行なうべきであると考え。これまでも研究者によってこのような活動が行なわれてきたが、そのプロセスは系統立てて記録して論じられることがなかった。

このジャーナル「Synthesiology - 構成学」では、研究成果を社会に活かすために行なうべきことを知として蓄積することを目的とする。そのため本誌では、研究の目標設定と社会的価値、それに至る具体的なシナリオや研究手順、要素技術の統合のプロセスを記述した論文を掲載する。どのようなアプローチをとれば社会に生きる研究が実践できるのかを読者に伝え、共に議論するためのジャーナルである。

Aim of Synthesiology — Utilizing the fruits of research for social prosperity —

There is a wide gap between scientific achievement and its utilization by society. The history of modern science is replete with results that have taken life-times to reach fruition. This disparity has been called the *valley of death*, or the *nightmare stage*. Bridging this difference requires scientists and engineers who understand the potential value to society of their achievements. Despite many previous attempts, a systematic dissemination of the links between scientific achievement and social wealth has not yet been realized.

The unique aim of the journal *Synthesiology* is its focus on the utilization of knowledge for the creation of social wealth, as distinct from the accumulated facts on which that wealth is engendered. Each published paper identifies and integrates component technologies that create value to society. The methods employed and the steps taken toward implementation are also presented.

Synthesiology 第9巻第3号 2016年10月 発行

編集 シンセシオロジー編集委員会

発行 国立研究開発法人 産業技術総合研究所



Research papers

Development of human-friendly polymeric actuators based on nano-carbon electrodes

—*Toward the practical realization of artificial muscles*—

K.ASAKA

High quality large-area graphene synthesis with high growth rate using plasma-enhanced CVD

—*Toward a high throughput process*—

M.HASEGAWA, K.TSUGAWA, R.KATO, Y.KOGA, M.ISHIHARA, T.YAMADA and Y.OKIGAWA

Technology for radioactive cesium decontamination from ash

—*Utilization of nanoparticles as adsorbent and approach to application*—

T.KAWAMOTO, H.TANAKA, Y.HAKUTA, A.TAKAHASHI, D.PARAJULI, K.MINAMI, T.YASUTAKA and T.UCHIDA

Development of HASClay[®] as a high-performance adsorption material

—*Developing adsorbents for energy conservation systems from a kind of clay nanoparticle*—

M.SUZUKI, M.MAEDA and K.INUKAI

A super-growth method for single-walled carbon nanotube synthesis

—*Development of a mass production technique for industrial application*—

K.HATA

Editorial policy

Instructions for authors

Aim of *Synthesiology*