

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

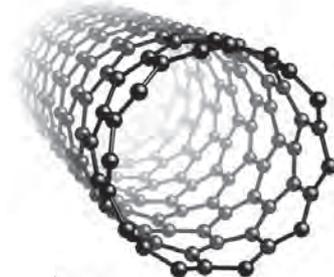


図 1 単層 CNT 図

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

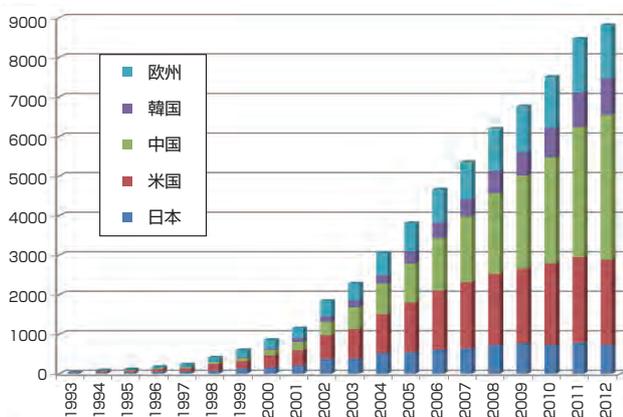


図 2 CNT 論文数推移

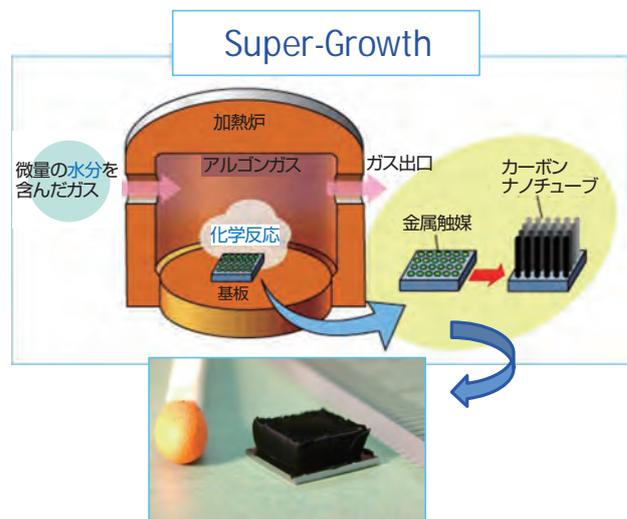


図 4 スーパーグロース法

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？

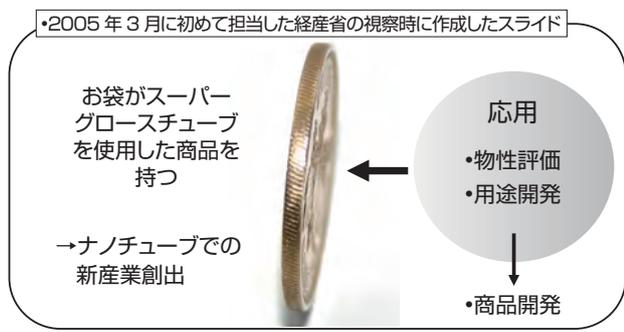


図5 個人的な目標

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、量産された時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、

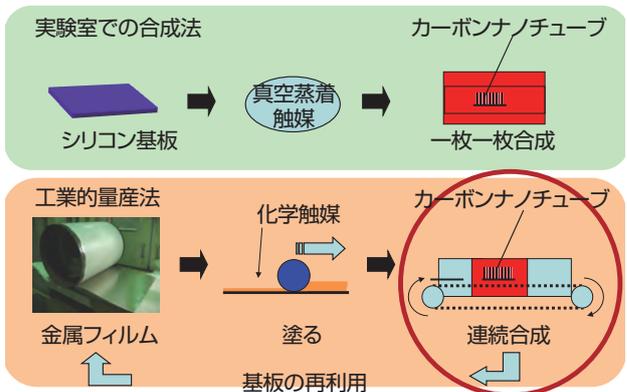


図6 ラボスケール vs 量産プロセス

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

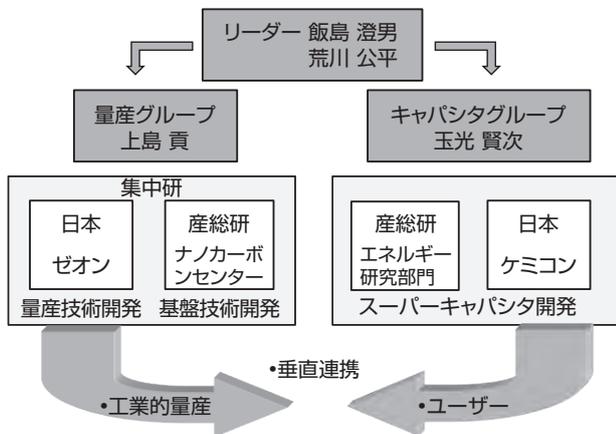


図 7 カーボンナノチューブキャパシタプロジェクト体制図

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、手法の大面积化、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、大面积合成技術開発、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

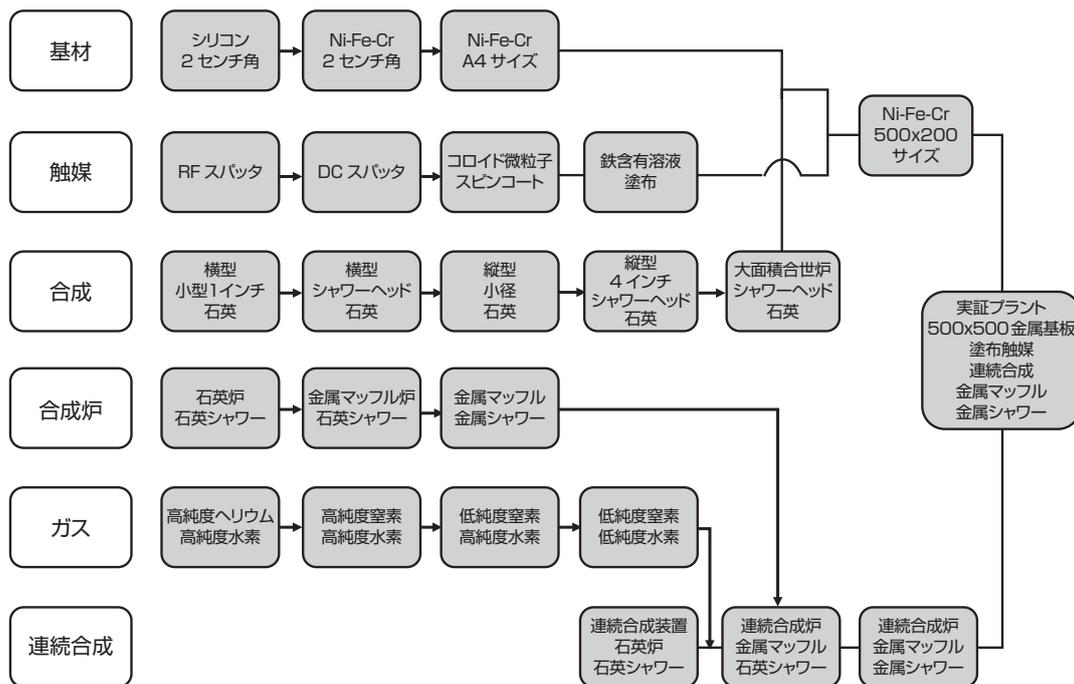


図8 量産技術開発

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く、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は成長する単層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。

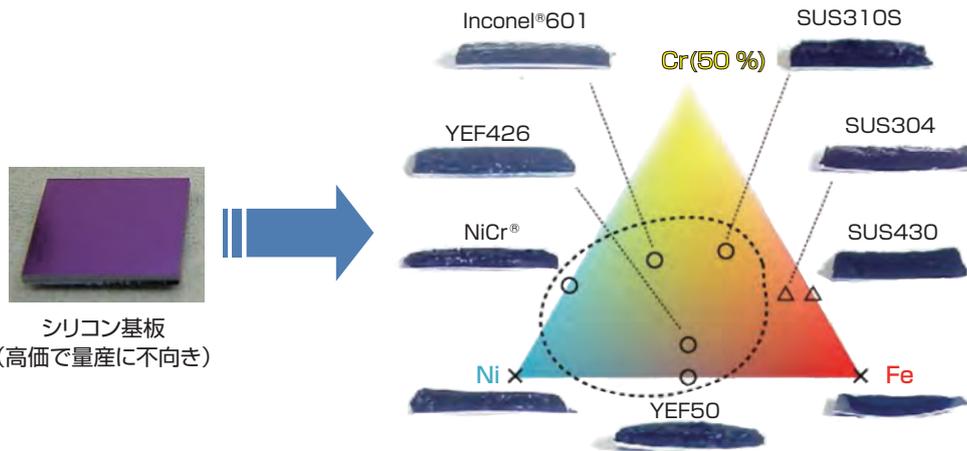


図9 金属基板の開発

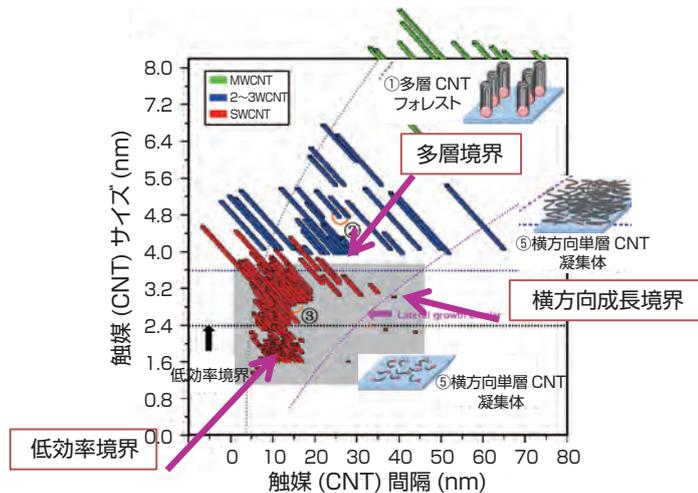
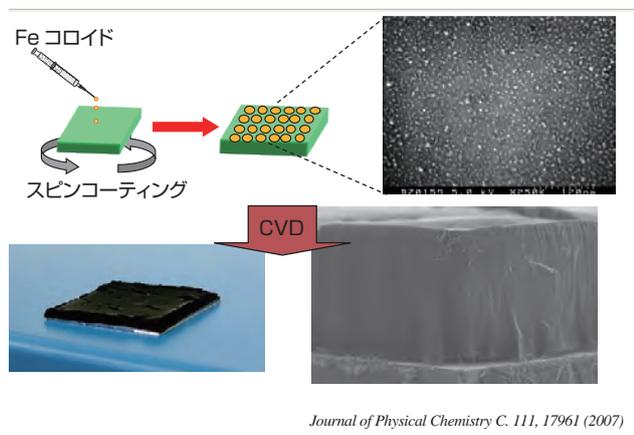


図10 触媒最適領域^[11]

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

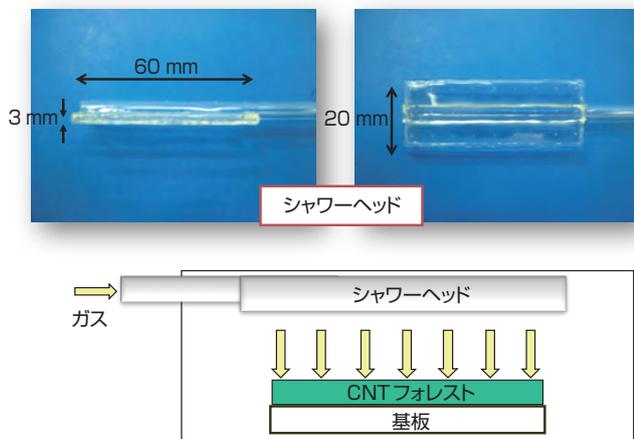
た。しかし連続合成した場合、合成炉は、高温、高濃度炭化水素にさらされ続ける。合成炉に要求されるスペックは基材よりもシビアなものになる。

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

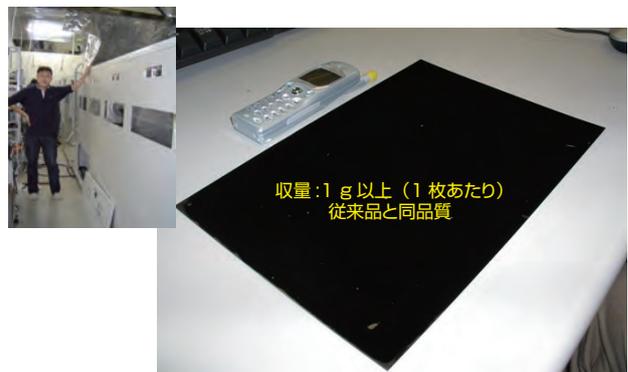


図 13 大面積合成・技術開発

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あった。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

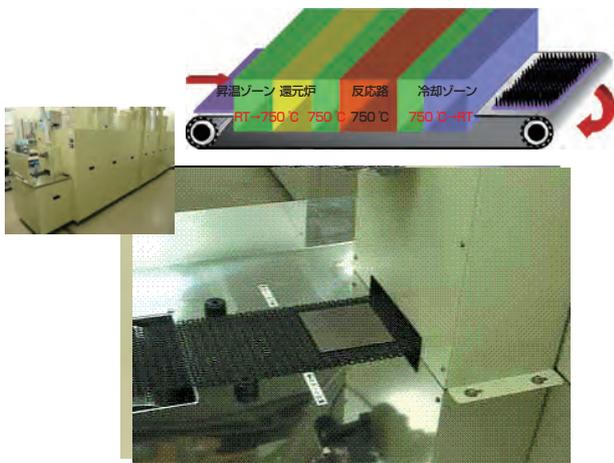


図14 連続合成・技術開発

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。