

グリーンナノ企画特集<第9回>

# カーボンナノチューブ技術の 発掘と応用機能開拓への挑戦 —地球・エネルギー問題への貢献—

信州大学 遠藤守信教授に聞く



## 1. はじめに

カーボンはその結晶構造によって ①グラファイト（鉛筆の芯） ②ダイヤモンド（宝石） ③両者の混合形態のアモルファスカーボン（カーボンブラック、活性炭、DLC）の存在がよく知られている。20世紀末になって、これらに加えて、カーボンの5,6員環から構成される籠型分子であるサッカーボール状のフラーレンが発見され、現在用途開発が模索されている。また、上記フラーレンに続いてカーボンの5,6員環から構成されるカーボンナノチューブ（以降CNT）が注目を集め、そのものの持つ優れた諸特性から多くの用途開発が展開されている。

このCNTに関し、超微粒金属粒の触媒作用によって中空チューブ状に成長するいわゆる触媒気相成長法によるCNTの存在とその成長モデルを初めて示す [1] とともに工業的製法の道を拓き [2]、またその物性解明から用途開発まで幅広く研究してこられた信州大学工学部遠藤守信教授を長野市の工学部キャンパスにお訪ねし、CNTのイロハから用途及び先生のCNTに寄せる夢をお伺いした。

## 2. CNTとは

黒鉛はカーボンの6員環で構成されるシートが層状に積み重なった構造をしているが、CNTはこの6員環シート（グラフェンという）が筒状に巻かれたものである（図1）。その巻き方（カイラリティ）について単層CNTを例に構造モデルを図2に示す。アームチェアー型、ジグザグ型、カイラル（らせん）型等多様な形態をとり性質も異なる。アームチェアー型は金属の性質、ジグザグ型とカイラル型は金属と半導体的の性質が構造によって混在する [3]。

CNTの特徴は、

- ① 炭素原子のみで形作られており、非常に軽い。
- ② 原子間の結合が強く、極めて強靱である。
- ③ 電気伝導性が良好であり、絶縁物に導電性を持たせる

る複合材料としても有用である。

- ④ 熱伝導率が高く、放熱特性に優れる。
- ⑤ ナノスケール材料であり、量子効果がある。

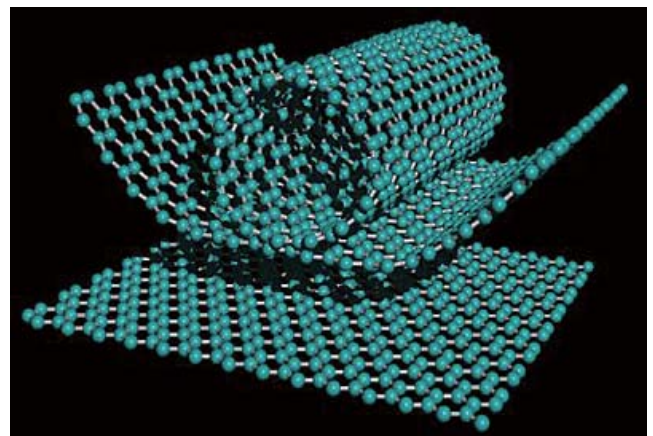


図1 CNTはグラフェンが筒状に巻かれたもの  
(提供：信州大学 遠藤守信先生)

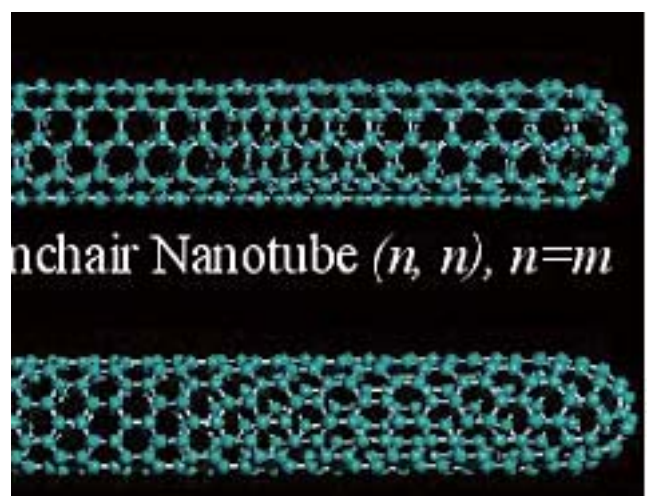


図2 CNTの代表的な構造：巻き方によって異なる単層CNTの構造  
(提供：信州大学 遠藤守信先生)

⑥ 半導体的単層，2層チューブは半導体電子素子やセンサー，ナノ電子機械素子に使える。

⑦ 生体機能も魅力的。

等である。単層，多層CNTはナノテクイノベーションを牽引する重要素材として，まさに新規半導体から先端複合材料，医療・バイオ応用など広範囲な分野でイノベーション創出の観点から大きな期待がかけられている。

### 3. 先生とCNTとの出会い

#### 3.1 カーボン繊維成長実験：繊維の群生を惹起する不思議な力

遠藤先生とCNTとの出会いは多分にセレンディピティなところがある。1970年代中頃，先生はカーボン繊維の研究に携わっておられ，ベンゼンやメタンをソースガス，水素やアルゴンをキャリアガスとする気相成長法（CVD）で繊維を作っていた。管状炉内に置かれた基板上にカー

ボン繊維を成長させるのであるが1日かけて成長する量はわずか数本であり，その上，次の成長実験に取り掛かるために基板や反応管にこびりついている汚れのススや炭素フィルム等の除去は空焼きによって行っていたため，丸一日の多大な時間を費やした。早く実験を進め論文をまとめ上げたい一心の先生は，あるとき，楽をしたいのとタイムセービング目的で基板にこびりついている前回実験の残渣物をサンドペーパーでゴシゴシと削ぎ落とした。こうして準備を整えた基板を使って翌日も実験した。終了後，炉を開けてビックリ。図3に見られるように，基板（ボート）上に反応管が詰まってしまうほど鬱蒼とカーボン繊維が成長しているではないか。再現性も著しく良い。これで研究は一気に加速された。その後先生は，このカーボン繊維を制御して調製し，そのサンプルを持参してフランスのオルレアン大学に留学された。

このカーボン繊維の群生が hollow tube の発生によるものであることが留学中にわかる。

#### 3.2 hollow tube (CNT) の発見

成長した1本のカーボン繊維は図4のようであり，太くて電子顕微鏡の透過像は得られないが，電顕観察用に持参した極細のサンプルで興味深い結果が得られた。観察の過程で，太いカーボン繊維の折れたところの中心部に極めて細い1本の中空チューブ（CNT）があることを見出した（図5）。オルレアン大学で，1975年のことである。このナノオーダーの細いファイバーの観察を詳細に続け，これが“long straight and parallel carbon layers cylindrically rolled around a hollow tube”であることをつきとめた。後にCNTの名称で脚光を浴びている物質の発見であった。しかも，いろいろな形態のCNTが芯に存在することを明らかにし，論文で発表した。これ



図3 円筒状のセラミック基板を用いたカーボン繊維の生成状況  
(提供：信州大学 遠藤守信先生)

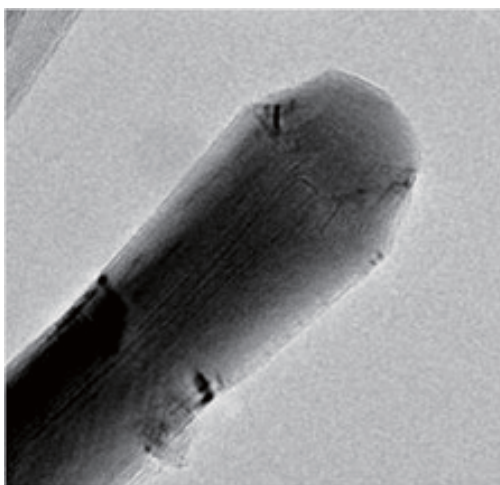


図4 カーボン繊維 (提供：信州大学 遠藤守信先生)

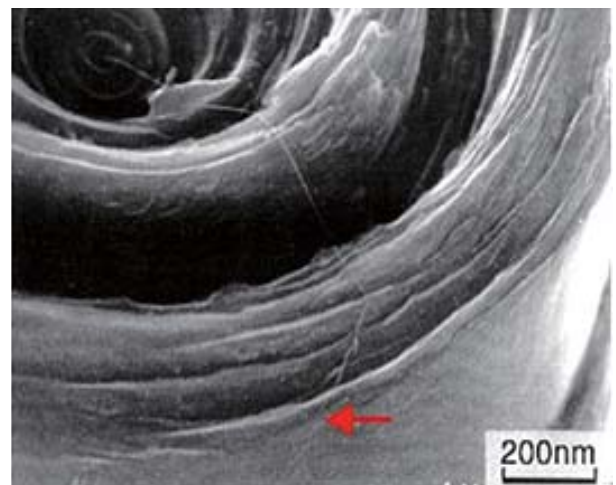


図5 図4のカーボン繊維の折れたところの中心部に極めて細い1本のファイバーがある：CNTの発見 (提供：信州大学 遠藤守信先生)

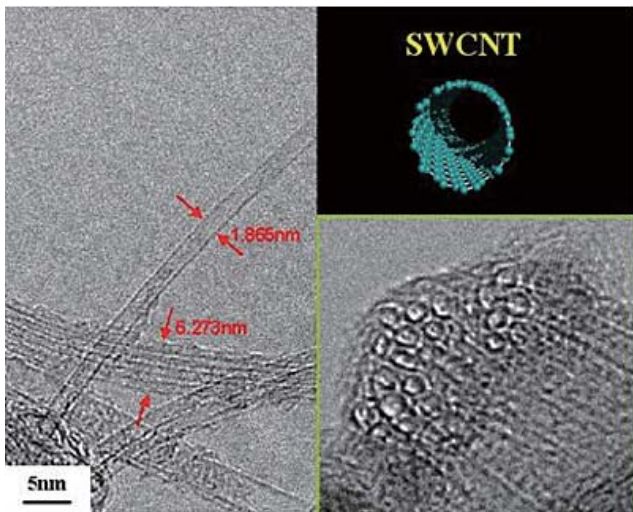


図6 SWCNT (提供：信州大学 遠藤守信先生)

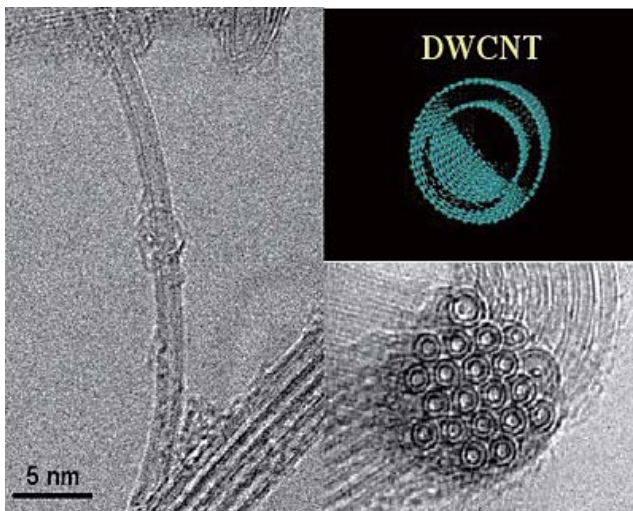


図7 DWCNT (提供：信州大学 遠藤守信先生)

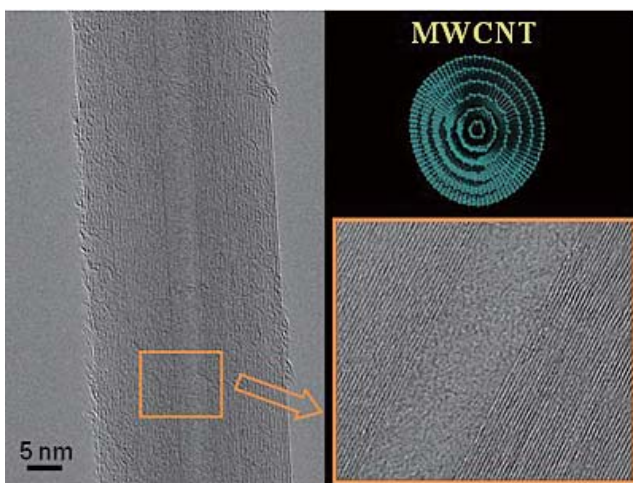


図8 MWCNT (提供：信州大学 遠藤守信先生)

らは、後に触媒気相成長法によるシングルウォール CNT (SWCNT) (図6), ダブルウォール CNT (DWCNT) (図7), マルチウォール CNT (MWCNT) (図8) と呼ばれるものに相当する。これらの成果を詳細な TEM 写真と共に 1976 年に論文で報告した [1].

### 3.3 CNTの成長モデル

また、先生は、ファイバーの先端に微細な球状物がありこれが鉄でありそこが成長の起点になっていることを見出し (図9), 次のような “触媒気相成長モデル (CCVD (Catalytic Chemical Vapor Deposition), 遠藤モデル)” を同論文中で提唱した (図10) [1]. ちなみに、この鉄の起源は木工用サンドペーパーの研磨剤に含まれていた酸化鉄であり、基板を磨いたときに基板上に付着したもので

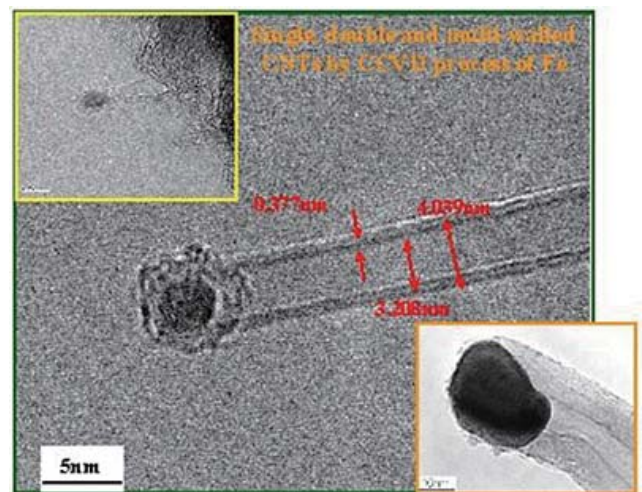


図9 鉄微粒子を起点に成長している CNT (提供：信州大学 遠藤守信先生)

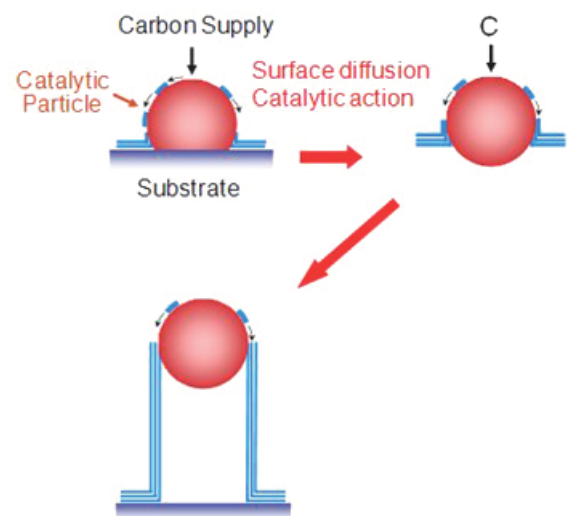


図10 MWCNTの成長モデル (M.Endo, et al., J.Cryst.Growth, 32, 335 (1976))

ある。これが水素で還元されて Fe となり、重要な触媒の働きをしていたのである。サンドペーパーの不思議が説明された。

即ち、鉄の触媒ナノ球が起点になりそこからチューブが伸びている。また、観察したファイバーは中心のチューブの外側にアモルファスに近いカーボンが付着して太いファイバーになっている。これ等のことから遠藤教授が提唱した CCVD モデル (Endo-model) は次のような内容である。最近の多くの研究もこのモデルを支持している。

① 反応管に送り込まれた水素 (キャリアガス)、ベンゼンガス又はメタンガス (ソースガス) は基板上にある触媒表面に吸着され、分解し 6 員環へ多環化し、触媒表面を基板方向に移動して炭素チューブを作る。

② このことが連続して起こることによりシングルあるいはマルチレイヤーの CNT になる (図は多層)。

③ この状態がさらに続き CNT は成長を続けるが、成長起点である触媒球は上方に持ち上げられることになる。

④ さらに反応を続けると、CNT の周りにソースガス (ベンゼン又はメタン) が熱分解しカーボンが沈積する。

このようにして図 5 に見られるような極めて細い中空の CNT が成長し、2 次的成長としてその周りを熱分解カーボンが沈積した太いカーボン繊維となっていく。

なお、CNT の周りに付着した熱分解カーボンは酸化しやすく空気中で加熱処理することにより燃焼・除去することができる。500°C 加熱では SWCNT も燃焼し、酸化しにくい DWCNT の濃度が増える [4][5]。

#### 4. CNT の量産可能な新生成法の創出と産業への応用展開 - 浮遊触媒法 (Endo-method)

横型のバッチ式反応炉で基板上に触媒となるナノサイズの鉄粉をばら撒く方式で反応管が詰まるほど多くの CNT が再現性良く生成するようになった。しかし、工業化するにはコストを更に下げる必要があるとの指摘を共同研究した企業から受け、CNT の生成を連続的に行う革新的な量産方法を 1982 年に考案し、それは 1987 年に特許化された [2][6][7]。図 11 に示す浮遊触媒法である。着想のきっかけは、長野から東京へ向かう車中で読んだ朝の新聞、インフルエンザ流行の記事であった。インフルエンザウイルスはくしゃみで空気中を 15m も飛んで漂うという。触媒の鉄球はインフルエンザウイルスの 1/30 の寸法であり、長時間反応雰囲気中に浮遊すると考えた。図 11 に示すように縦型の反応管に上部から触媒とソースガス (ベンゼンやメタン) 及びキャリアガス (水素やアルゴン) を導入する。用いる触媒の粒径は約 2 nm 程度以下であるため沈降速度が遅く管内に長時間浮遊し、その表面で先述の遠藤 CCVD モデルで CNT が成長し、その結果大きな塊となって反応管下部に沈降する。このようにして CNT を連続的に生成・回収することが出来る。この方法は 1988 年に米国化学会の CHEMTEC に発表され、

合わせて昭和電工株式会社で 1988 年に工業化がスタートした。現在 100 トン/年の MWCNT (直径 10nm ~ 100nm) が生産されている。その主たる用途はリチウムイオン電池の負極活物質 (グラファイト) への添加材である。リチウムイオン電池の負極活物質であるグラファイトはその層間にリチウムイオンが挿入・脱離することによって充電・放電がなされるが、挿入時と脱離時で最大 30% の体積変化が生じ、これに伴って負極活物質層中に隙間が生じるなどして充放電容量が低下するなどの問題を発生させる。添加された CNT はこの体積変化を上手くクッション材の働きをして吸収する。CNT 添加により充放電サイクル寿命は著しく向上する。近年、正極にも有用な機能が認められ、現在、高性能リチウムイオン電池両極に多用され、安全、高性能電池を支える重要素材となっている。さらにリチウムイオン電池は、ハイブリッド自動車や電気自動車用として大きな期待がかけられ、今後、CNT も著しく伸びよう。これは CNT の環境問題への大きな貢献の一つである。

最近ではまた、昭和電工は米ハイペリオン社と提携し CNT 新グレード品を量産 (400 トン/年) し、導電性樹脂複合材へ本格的に進出する。生産する CNT は直径 15nm、長さ 3  $\mu$  m であり、世界最高水準の導電性と分散性を有する。これを用いることで、より少ない添加量で安定した導電性を発現でき、半導体製造工程搬送用具向けに適する導電性樹脂複合材となる。添加量は現行のカーボンファイバー量を著しく低減でき、それでも同等の導電性を付与でき、また機械的強度が増大し、さらに摩擦時の粉体発生問題が解決できるとして期待されている。

さらに独バイエル社は遠藤教授の技術を基に独自の方法に発展させ、飛行機、ヘリコプター、風車、スポーツ用品のカーボンファイバ強化プラスチックを CNT を用

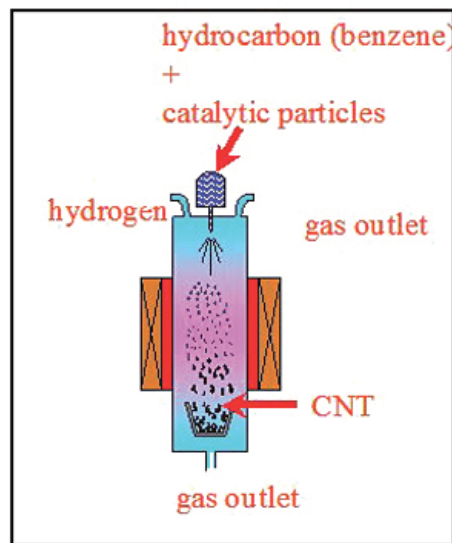


図 11 CNT の量産：浮遊触媒法 (遠藤ら、特許番号 1400271、公告番号 S62(1987)-000242)

いてより高性能化することを狙って2009年1月に200t/年のプラントを建造し生産を開始した。先生はそのキックオフセレモニーに招かれ特別講演をしている。製法は基本的に遠藤法 [2] である。CNTの世界での生産量は現在1,000t/年以上に達している。今後、さらに日本、米国、欧州で生産量増加の方向にあり、「CNTは基礎科学から出発して既にナノ産業の牽引力になりつつある」と先生は語られた。

## 5. 展望：環境・エネルギー問題への貢献

カーボンファイバー強化プラスチックにおいて、破壊はマトリックス部分（プラスチック基材部分）から起こる。このマトリックス部分を補強するものとして長さ1μm程度のCNTが考えられる。ゴムの中には元々カーボンブラックが入っているがこれにCNTを入れると耐圧縮

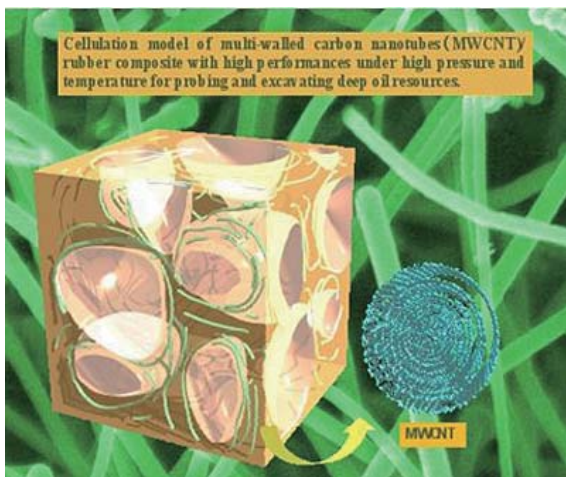


図12 MWCNTを用いた高温高压で安定な耐圧縮性の大きいセルレーション構造のゴムモデル（提供：信州大学 遠藤守信先生）

性の大きいゴムにすることができると考えた。細胞膜のようにCNTをナノレベルで制御して配置させる構造、いわゆるセルレーション構造（図12）にすることで強度向上を達成した。用途探索をしているとき、先生の講演を聴いた石油会社が注目し、石油探掘調査のためのセンサーのシール材に使いたいとの話が出てきた。さらに石油探掘に用いるパッカーといわれるゴムシール、そのつなぎの部分のOリング（図13(a))にこのものが使えないかとのことであった。性能を改善して検討した結果、予想外の大きな成果になった。これまでのOリング用いた石油井の探査ならびに採掘は、温度170℃以下、圧力150MPa以下の条件下でなければ出来なかった。本開発のゴムを用いると温度260℃、圧力250MPaまで大幅向上が可能となった（図13(b)) [8]。その結果、現在は地下にある石油の32%しか採掘できないと言われるが、このゴムを使うことによって70%まで採掘できるようになる。これまで40年しか持たないといわれていた石油が今後70～80年持つことになる。日本には石油資源がない。我が国は採掘技術で貢献することによって石油を安定して手に入れることが出来るようにしたいと先生は願ひ、期待している。

最後に先生は人類への新しい貢献として大きな構想を語られた。日本の近海に大量に埋蔵するメタンハイドレートの活用である。今これをエネルギー源として用いようとの考えがあるが、ただ単に燃やせばCO<sub>2</sub>の発生で大変なことになる。そこで、メタンやメタンハイドレートを図11の浮遊触媒法で今後ますます需要増が期待できる有用なCNTとH<sub>2</sub>にする：



何も捨てるものはない。H<sub>2</sub>は未来燃料の本命であり、

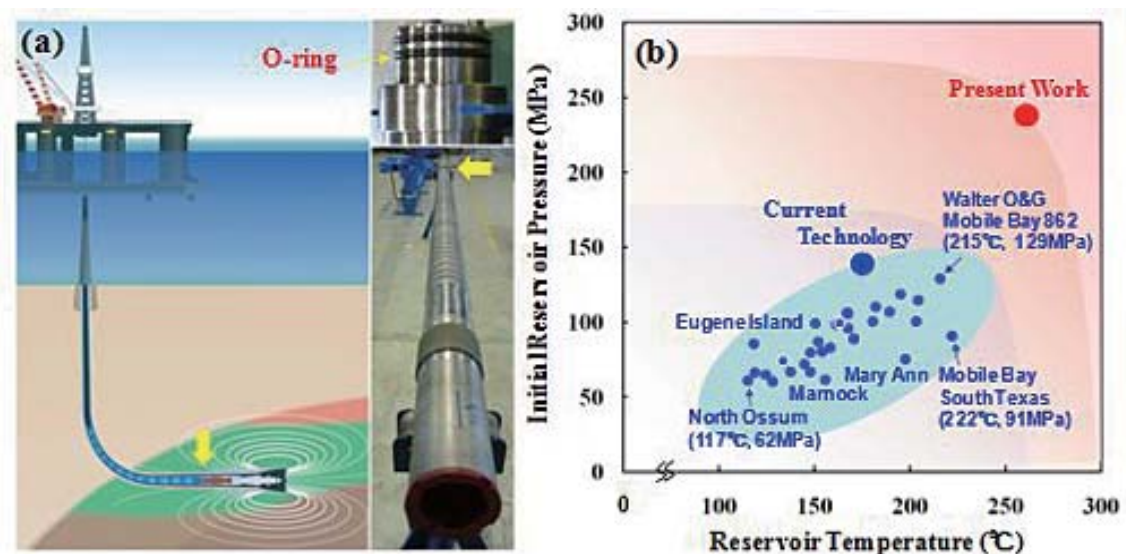


図13 MWCNTを用いた高温高压で安定な対圧縮性O-リングによる石油掘削調査範囲の拡大 [8]

水素エネルギー社会の実現に大いに寄与できることになる。フランス、ドイツさらに産油国でも CNT の量産の将来について既にそうした戦略性を背景に持っているとのことである。『CNT は“グリーン・イノベーション”をもたらす』とも言えるのである。

## 6. おわりに

先生は、カーボンナノチューブが世の中にその名前で知られる前の 1970 年代にその存在を見つけ、1980 年代には多層 CNT の量産技術を開拓し、1980 年代末には多層 CNT の商品化に結び付けている。1991 年以来、リチウムイオン電池電極、樹脂複合材料に適用して優れた特性を発揮し、現在、日本、米国、欧州で 1,000t/年以上生産されているとのこと。最近のニュースではさらに増加の方向にあるという。

特筆すべきは、カーボンナノチューブで強化されたゴムにより、地球全体の採掘可能な石油埋蔵量が 2 倍以上に増大することである。「石油を世界にたよる日本が、資源ナショナリズム高揚の時代に、採掘技術で逆に石油を世界にもたらすことになる」と先生は言われる。

また、先生は「ナノテクは 21 世紀のサイエンスであるが、制御が出来なければキーワードになりえない」と言われる。CNT は触媒の大きさや主触媒鉄に加えて副触媒(コンディショニング触媒)モリブデン塩等を用いるなどの工夫で、SWCNT, DWCNT, MWCNT を効率良く造り分けできるようになってきている [4][5][8][9][10]。コンピュータシミュレーションと実験による CNT 成長メカニズムの高精度化や各種構造の CNT の物性究明が精力的に続けられている。CNT が確固たるイノベーションを実現し、発展するために強固な基礎科学の充実は更に必要であり、また基礎、応用の両分野のバランスある発展も重要である。今まで以上に、望む構造、大きさ、特性を持った CNT を造ることが出来る技術に仕上がり、本文で例示した応用以外の新規半導体から先端複合材料、医療・バイオ応用、水素エネルギー等へ発展していくことが期待されている。そして安全性研究や前述した我が国で特に

充実しているナノ基礎科学とのバランスある成長によって世界をリードし、CNT グリーン&セーフティーイノベーションが着実に前進することが熱望される。

## 参考文献

- [1]A.Oberlin,M.Endo and T.Koyama:Filamentous growth of carbon through benzene decomposition,J.Cryst. Growth,32,335-349 (1976) .
- [2] 遠藤守信,小山恒信:「気相成長による炭素繊維の製造方法」,特許出願広告昭 62-242 (特願昭 57-58966 号,1982.4.10) .
- [3]<http://endomoribu.shinshu-u.ac.jp> (遠藤研究室のホームページ)
- [4] 遠藤守信,金隆岩,林卓哉,村松寛之:「DWCNT 複合体及びその製造法」,特開 2007-210808 号
- [5] 村松寛之,金隆岩,林卓哉,遠藤守信:「カーボンナノチューブの製造法および変形カーボンナノチューブ」,特開 2005-343726 号
- [6] 遠藤守信:「超微粒触媒によって成長する気相成長炭素繊維 ミクロの不思議と先端材料への展開」,表面,24,no.5,pp.227-237 (1986) .
- [7]M.Endo:Grow carbon fibers in the vapor phase,CHEMTEC,18,no.9,pp.568-576 (1988) .
- [8]M.Endo et al.,Extreme-Performance Rubber Nanocomposites for Probing and Excavating Deep Oil Resources Using Multi-Walled Carbon Nanotubes, Advanced Functional Materials, 18 (21) , 3403-3409 (2008) .
- [9]M.Endo et al., 'Buckypaper' from coaxial nanotubes,Nature,443,476 (2005) .
- [10] 遠藤守信,竹内健司,飯生悟史,福世知行:「多層カーボンナノチューブの製造法及び多層カーボンナノチューブ」,特開 2008-290918 号

(真辺俊勝)