

## 1.消費者製品等に含まれるナノマテリアル等の情報の収集

### (1)調査方法

#### 1)調査対象ナノ物質

本調査では、以下の 10 物質を選んで調査を行った。

- ・ フラーレン
- ・ 単層カーボンナノチューブ
- ・ 多層カーボンナノチューブ
- ・ グラフェン
- ・ 酸化チタン(ルチル型)
- ・ 酸化チタン(アナターゼ型)
- ・ ナノシリカ
- ・ プラチナ
- ・ 金
- ・ 銀

#### 2)ナノ物質の大きさ

1nm～100nm のナノマテリアル及び 1nm を下回るサブナノマテリアルを対象とした。

#### 3)調査方法

対象ナノ物質を製造しているメーカーからのヒアリングを行うとともに、カタログや一部の物質については混合部材や最終製品メーカー、研究機関からのヒアリングも行った。

### (2)調査結果

各物質の調査結果を 1)以降に記す

1)フラーレン

①製品概要

<p>サイズ</p>	<p>1次粒子:0.7~1.0nm 2次粒子:10~40μm</p>																																	
<p>サブナノサイズ</p>	<p>フラーレンは、物理的な粒子径は1nmを下回るが、何も修飾せず単粒子で使用するというニーズはなく、また、物理的に溶剤等に単粒子を分散させることは技術的に難しい。</p>																																	
<p>形状</p>	<p>C<sub>60</sub>: サッカーボール状の結晶構造</p>																																	
<p>計測技術</p>	<p>回析式粒度分布測定、SEM</p>																																	
<p>物性</p>	<table border="1"> <thead> <tr> <th>特性</th> <th>単位</th> <th>C<sub>60</sub></th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>分子量</td> <td>—</td> <td>720</td> </tr> <tr> <td>かさ密度(粉体)</td> <td>g/cm<sup>3</sup></td> <td>0.65</td> </tr> <tr> <td>質量密度</td> <td>g/cm<sup>3</sup></td> <td>1,729(5K 計算値)</td> </tr> <tr> <td>比表面積</td> <td>M<sup>2</sup>/g</td> <td>0.24~0.92</td> </tr> <tr> <td>蒸気圧</td> <td>Pa</td> <td>0.67(500°C)</td> </tr> <tr> <td>引火点</td> <td>°C</td> <td>200°C以上</td> </tr> <tr> <td>融点</td> <td>°C</td> <td>1,180</td> </tr> <tr> <td>熱伝導率</td> <td>W/mK</td> <td>0.4(室温)</td> </tr> <tr> <td>熱容量(常圧)</td> <td>J/kmol</td> <td>500(室温)</td> </tr> <tr> <td>電気抵抗</td> <td>Ω cm</td> <td>10<sup>8</sup>~10<sup>14</sup></td> </tr> </tbody> </table>	特性	単位	C <sub>60</sub>	分子量	—	720	かさ密度(粉体)	g/cm <sup>3</sup>	0.65	質量密度	g/cm <sup>3</sup>	1,729(5K 計算値)	比表面積	M <sup>2</sup> /g	0.24~0.92	蒸気圧	Pa	0.67(500°C)	引火点	°C	200°C以上	融点	°C	1,180	熱伝導率	W/mK	0.4(室温)	熱容量(常圧)	J/kmol	500(室温)	電気抵抗	Ω cm	10 <sup>8</sup> ~10 <sup>14</sup>
特性	単位	C <sub>60</sub>																																
分子量	—	720																																
かさ密度(粉体)	g/cm <sup>3</sup>	0.65																																
質量密度	g/cm <sup>3</sup>	1,729(5K 計算値)																																
比表面積	M <sup>2</sup> /g	0.24~0.92																																
蒸気圧	Pa	0.67(500°C)																																
引火点	°C	200°C以上																																
融点	°C	1,180																																
熱伝導率	W/mK	0.4(室温)																																
熱容量(常圧)	J/kmol	500(室温)																																
電気抵抗	Ω cm	10 <sup>8</sup> ~10 <sup>14</sup>																																
<p>機能/特性</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>○溶媒に可溶(種類により溶けにくいものがある)</li> <li>○化学修飾が容易</li> <li>○重合が可能</li> <li>○電子親和性</li> <li>○ラジカル捕捉能</li> <li>○光エネルギーを吸収しやすい</li> <li>○内側の空孔に金属原子を内包できる</li> <li>○高い電気抵抗</li> <li>○不活性環境下で良好な熱安定性</li> </ul>																																	
<p>製造会社</p>	<p>[国内]</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・フロンティアカーボン(株)(2013年1月、株主が昭和電工となる)</li> <li>・本荘ケミカル(株)</li> <li>・(株)イデアルスター</li> <li>・ビタミン C60 バイオリサーチ(株)</li> <li>・FLOX(株)</li> </ul> <p>[海外]</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・Material Technologies Research(米国)</li> <li>・TDA Reserch(米国)</li> </ul>																																	

## ②市場規模

発見・歴史	<p>フラーレンは 1985 年に発見された <math>C_{60}</math> であり、最小単位が 60 個の炭素原子で構成されている。形状は、サッカーボール状の 3 次元中空分子となっており、建築家のバックミンスター・フラーが建設したドームの構造に似ていたのでフラーレンと名付けられた。</p> <p>炭素原子の数が 60 個以上のフラーレンも発見されている (<math>C_{70}</math>、<math>C_{76}</math>、<math>C_{78}</math>、<math>C_{82}</math>、<math>C_{84}</math>、<math>C_{90}</math>、<math>C_{96}</math>)</p> <p>フラーレンは、高い電気特性や機械特性、熱特性、抗酸化特性を持っていることから、様々な用途で研究開発が進められている。</p>	
国内市場動向	2011 年 (実績)	<p>国内の市場規模は概ね 2.0トンと推定される。</p> <p>フラーレンは、2003 年からスポーツ用品(ゴルフシャフトやバドミントンラケット、テニスラケット等)に採用、2005 年からはフラーレンの抗酸化作用を目的に化粧品に採用され市場が形成されている。ゴルフクラブは、震災からの需要減少に一定の歯止めがかかったものの市場は減少、一方、フラーレンを配合した化粧品は、年々種類も増え、販売量が増加している。</p>
	2012 年 (見込)	<p>2012 年の国内市場は、2.2トンと前年を 10%程度上回る見込である。主要用途のスポーツ用品市場がゴルフやテニスを中心に回復傾向にあることや化粧品市場における需要増が背景となっている。</p> <p>また、有機薄膜太陽電池向けやがん治療、MRI 造影剤用など実用化に向けた研究開発が活発化しており、研究開発用の需要も拡大している。</p>
製造方法	<p>初期の製造(合成)方法は、レーザーを用いて黒鉛を蒸発させる方法であったが、製造(合成)できる量は限られていた。1990 年代になると、アーク放電を用いて黒鉛を蒸発させる方法がドイツで考案され、大量生産(合成)が可能となった。</p> <p>2000 年に入るとフロンティアカーボン(株)がベンゼンやトルエンなどの炭化水素を原料とする「燃焼法」を開発、量産化が一層進んだ。</p>	
用途	<p>現在、フラーレンにおいて実用化されている用途は、配合することで強度や機能性向上を目的として、ゴルフクラブやテニスラケット等の「スポーツ用品」に多く利用されており、国内需要全体の約 45%を占めている。また、フラーレンの持つ抗酸化作用により「化粧品」用途に 20%程度、自動車の「潤滑油」が 7~8%、「研究用その他」が 27~28%を占めている。</p>	

### ③主な用途

用途	製品
スポーツ	ゴルフ(クラブ、シャフト、ボール) テニス(ラケット、ガット) バドミントン(ラケット、ガット) スキー(スノーボード、ワックス)
潤滑油	エンジンオイル添加剤 エアコン添加剤
化粧品 (水溶性フラーレン)	化粧水、美容液、クリーム、クレンジング、化粧下地、パック、石鹸、その他
エネルギー	有機薄膜太陽電池(n型半導体)、燃料電池、リチウムイオン電池
IT・情報材料	磁気記録媒体、磁性体、トナー、電気粘性流体
光学部材	フォトリソグラフィ、非線形光学材料、電子写真、蛍光表示管
電子部品	超電導材料、誘電体、トランジスタ、ダイオード、電子放出素子
環境材料	ガス吸着・貯蔵・分散 センサ素子(バイオセンサ、ガスセンサ)
医療分野	治療(がん治療:光線力学療法)、診断薬、DDS用キャリア
その他	HDD、触媒、産業用各種添加剤

※網掛けは実用化されている用途

### ④研究・開発事例

製品名	開発者	概要
有機薄膜太陽電池モジュール	(株)東芝	5cm 角という実用に近いサイズの有機薄膜太陽電池モジュールを試作、変換効率で 7.7%を達成した。 光電変換層の n 型半導体に純度の高いフラーレン化合物を使ったのが特徴。
有機薄膜太陽電池 発電効率向上技術開発	大阪大学 日本原子力研究開発機構	有機薄膜太陽電池の性能を高める技術を開発、フラーレンを極細のひも状に凝集して混ぜ込む技術で、変換効率を1%向上できる。ひもの直径は 16~20nm で、薄膜内で電子が移動し易くなる。
有機太陽電池の新構造を開発	金沢大学	電極材料である亜鉛フタロシニアンとフラーレンを順番に積み重ね、凹凸を作ることで変換効率がアップする仕組みで、発電効率を 10%達成が可能とみている。
有機薄膜太陽電池の実証試験	(株)イデアルスター (株)倉元製作所	半導体としてフラーレンを使っており、液晶ガラス加工会社の倉元製作所と共同で開発。駅のバス停の屋根に設置、20センチ四方のガラス基板に塗布(発電効率は3%程度)

⑤利用事例

製品名	化粧品 (化粧水、美容液、クリーム、クレンジング、化粧下地等)												
含有形態	<p><b>水溶性フラレーン</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・フラレーンにポリビニルピロリドン(PVP)、1,3-ブチレングリコール(BG)を配合し、フラレーンが水に分散しやすくしたもの。</li> </ul> <p><b>【RadicalSponge®成分構成】</b></p> <table border="1" data-bbox="496 555 1310 638"> <tr> <td>フラレーン</td> <td>PVP</td> <td>BG</td> <td>水</td> </tr> <tr> <td>&lt;0.03%</td> <td>10.0%</td> <td>75%</td> <td>&gt;14.97%</td> </tr> </table> <p style="text-align: right;">[ビタミン C60 バイオリサーチ製品データ]</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・油性化粧品用に植物性スクワランにフラレーンを溶解させたもの</li> </ul> <p><b>【LipoFullerene®成分構成】</b></p> <table border="1" data-bbox="496 757 1018 840"> <tr> <td>フラレーン</td> <td>スクワラン</td> </tr> <tr> <td>&lt;0.03%</td> <td>&gt;99.97%</td> </tr> </table> <p style="text-align: right;">[ビタミン C60 バイオリサーチ製品データ]</p>	フラレーン	PVP	BG	水	<0.03%	10.0%	75%	>14.97%	フラレーン	スクワラン	<0.03%	>99.97%
フラレーン	PVP	BG	水										
<0.03%	10.0%	75%	>14.97%										
フラレーン	スクワラン												
<0.03%	>99.97%												
1 製品当たりの使用量	<p><b>1.0～5.0%</b>(水溶性フラレーン(RadicalSponge®)の含有量)</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・1%水溶液に含まれるフラレーン粒子は約 2ppm。</li> <li>・化粧品用途でフラレーン配合の効果を十分に発現させるための配合率の基準は水溶性フラレーン(RadicalSponge®として 1%以上と言われている。</li> <li>・水溶性フラレーン(RadicalSponge®)の含有量濃度が1%以上のフラレーンを含んだ化粧品は、化粧品原料フラレーンの供給元であるビタミン C60 バイオリサーチ(株)の商標、ロゴマークが表示されているものが多い。</li> </ul>												
粒子の大きさ	<p><b>数μm</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・フラレーン粒子をPVPで包み込んでしまうため、大きさは数μmと大きい。</li> </ul>												
特色	<ul style="list-style-type: none"> <li>・化粧品用フラレーンの大手である「ビタミン C60 バイオリサーチ(株)」によれば、フラレーンは抗酸化力が高く(ビタミンCの172倍)化粧品に配合すると以下の効果があるとしている。 <ul style="list-style-type: none"> <li>○シミの原因となる活性酸素を消去・抑制</li> <li>○メラニンインデックスの低下</li> <li>○シワ面積率の減少</li> </ul> </li> <li>・フラレーン配合化粧品は、現在 1,000 種類程度市場に出ているとされる。</li> </ul>												

製品名	ゴルフクラブ(シャフト)
含有形態	<b>カーボン繊維で強化された樹脂にフラーレンを混入</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>樹脂をカーボンで強化した「カーボンシャフト」において、フラーレンを配合することにより、強度を高めることができる。</li> <li>フラーレンとしては、C60 だけでなく、C70、C80 など混合して使用するケースがある。</li> </ul>
1 製品当たりの使用量	<b>0.1～10% (0.5～3%が主流)</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>プリプレグとして、カーボン繊維をエポキシ樹脂に含浸させるが、その樹脂に重量比で 0.1～10%の範囲でフラーレンを混入する。</li> <li>どの種類のフラーレンを樹脂にどの割合で配合するかは、企業のノウハウとなっている。</li> <li>シャフト自体の種類や硬さ、しなり感等によって配合を変えている。</li> </ul>
粒子の大きさ	<b>0.6～3.5nm</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>0.6nm 未満のフラーレンは採取・製造が難しく、シャフトの強度増加率が低くなる、逆に、3.5nm 以上でも強度が低下してしまう。</li> </ul>
特色	<ul style="list-style-type: none"> <li>ゴルフシャフトは、飛距離や安定性向上だけでなく、少子高齢化によるシニアゴルファーの増加に伴い、より軽量化が求められている。</li> <li>従来の「カーボンシャフト」にフラーレンを配合することにより、強度が高まるため、シャフトの肉厚や外径を小さくすることで軽量化が図られるとともに、飛距離も伸ばすことが可能となる。</li> </ul>

#### ⑥リスク評価に対する考え方

- ・製造の現場においては、作業員へのばく露対策として、厚生労働省の示しているガイドラインに沿って作業現場の排気装置や作業衣、マスクの着用等について企業サイドにて対応している。
- ・製造工程におけるばく露に関し、特定のフラーレンについては、急性ばく露については限りなく問題ないということが証明されているが、10年とか30年といった長期期間でのばく露評価については今後の課題となっている。
- ・フラーレンの安全性については、産総研を始め様々な研究機関において実験や評価を行っており、市販している製品については、ほとんど問題ないという結果を得ていることから、メーカー各社においては、フラーレンは安全であるとの意識が広まっている。
- ・販売に当たっては、最終製品メーカーから安全性に関する評価データを要求されるため、製品安全シートに有害性に関する情報や環境影響に関する情報を掲載している。(ただし、人への健康影響としては「知見なし」として大きな問題がないと説明している)。なお、医薬部外品添加物申請を視野に、毒性試験を行った例もある。(ガイドラインとしては厚労省の通知や OECD に準拠している)
- ・安全性については、その都度、毒性評価や安全評価を行うと多大な費用が掛かってしまうため材料メーカーとしては負担が大きいとの声がある。また、一言でフラーレンと言っても、C60 の中でもさらにいくつかのグレードが存在していることから、毒性評価や安全評価も多様である。

## 2)単層カーボンナノチューブ(SWCNT)

### ①製品概要

サイズ	直径:0.5~3nm 長さ:1~数百 $\mu\text{m}$																																																					
サブナノサイズ	1nm 未満のサブナノサイズでの研究や開発は行われている。ただし、あまり小さくなると期待する特性が得られないケースもあるため、一般的には 1nm 以上が中心である。																																																					
形状	筒状 炭素原子が六角形に配置されたグラファイトシート(グラフェン)を筒状に巻くが、巻き方によって電気特性が異なる。																																																					
計測技術	TEM、SEM																																																					
物性	<table border="1" data-bbox="469 752 1158 1021"> <thead> <tr> <th>項目</th> <th>単位</th> <th>物性</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>直径</td> <td>nm</td> <td>0.5~3</td> </tr> <tr> <td>長さ</td> <td><math>\mu\text{m}</math></td> <td>~10 <math>\mu\text{m}</math></td> </tr> <tr> <td>嵩密度</td> <td><math>\text{g}/\text{cm}^3</math></td> <td>0.02~0.15</td> </tr> <tr> <td>真密度</td> <td><math>\text{g}/\text{cm}^3</math></td> <td>1.3~1.4</td> </tr> <tr> <td>引張強度</td> <td>GPa</td> <td>50~70</td> </tr> <tr> <td>熱伝導</td> <td>W/mK</td> <td>2000~3000</td> </tr> <tr> <td>屈折率</td> <td>—</td> <td>1.5~1.6</td> </tr> </tbody> </table> <p data-bbox="852 1032 1145 1055">【名城ナノカーボン HP より抜粋】</p> <table border="1" data-bbox="469 1066 1190 1429"> <thead> <tr> <th>項目</th> <th>単位</th> <th>スーパーグローブ CNT</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>直径</td> <td>nm</td> <td>2~3</td> </tr> <tr> <td>長さ</td> <td><math>\mu\text{m}</math></td> <td>数 100 <math>\mu\text{m}</math>以上</td> </tr> <tr> <td>比表面積</td> <td><math>\text{m}^2/\text{g}</math></td> <td>1000(未開口) 1600~2000(開口)</td> </tr> <tr> <td>炭素純度</td> <td>%</td> <td>99.9</td> </tr> <tr> <td>配向</td> <td>—</td> <td>あり</td> </tr> <tr> <td rowspan="3">構造体</td> <td>重量密度</td> <td><math>\text{g}/\text{m}^3</math></td> <td>0.037</td> </tr> <tr> <td>面積密度</td> <td><math>\text{本}/\text{cm}^2</math></td> <td><math>5.2 \times 10^{11}</math></td> </tr> <tr> <td>チューブ間距離</td> <td>nm</td> <td>15</td> </tr> </tbody> </table> <p data-bbox="619 1440 1182 1462">【産業技術総合研究所ナノチューブ応用研究センターのデータ】</p>		項目	単位	物性	直径	nm	0.5~3	長さ	$\mu\text{m}$	~10 $\mu\text{m}$	嵩密度	$\text{g}/\text{cm}^3$	0.02~0.15	真密度	$\text{g}/\text{cm}^3$	1.3~1.4	引張強度	GPa	50~70	熱伝導	W/mK	2000~3000	屈折率	—	1.5~1.6	項目	単位	スーパーグローブ CNT	直径	nm	2~3	長さ	$\mu\text{m}$	数 100 $\mu\text{m}$ 以上	比表面積	$\text{m}^2/\text{g}$	1000(未開口) 1600~2000(開口)	炭素純度	%	99.9	配向	—	あり	構造体	重量密度	$\text{g}/\text{m}^3$	0.037	面積密度	$\text{本}/\text{cm}^2$	$5.2 \times 10^{11}$	チューブ間距離	nm	15
項目	単位	物性																																																				
直径	nm	0.5~3																																																				
長さ	$\mu\text{m}$	~10 $\mu\text{m}$																																																				
嵩密度	$\text{g}/\text{cm}^3$	0.02~0.15																																																				
真密度	$\text{g}/\text{cm}^3$	1.3~1.4																																																				
引張強度	GPa	50~70																																																				
熱伝導	W/mK	2000~3000																																																				
屈折率	—	1.5~1.6																																																				
項目	単位	スーパーグローブ CNT																																																				
直径	nm	2~3																																																				
長さ	$\mu\text{m}$	数 100 $\mu\text{m}$ 以上																																																				
比表面積	$\text{m}^2/\text{g}$	1000(未開口) 1600~2000(開口)																																																				
炭素純度	%	99.9																																																				
配向	—	あり																																																				
構造体	重量密度	$\text{g}/\text{m}^3$	0.037																																																			
	面積密度	$\text{本}/\text{cm}^2$	$5.2 \times 10^{11}$																																																			
	チューブ間距離	nm	15																																																			
機能／特性	<ul style="list-style-type: none"> <li>○高強度</li> <li>○高柔軟性</li> <li>○耐食性</li> <li>○耐熱性</li> <li>○高熱伝導性</li> <li>○高電流密度</li> <li>○比表面積が大きい</li> <li>○高電界放出特性</li> <li>○生体親和性</li> </ul>																																																					
製造会社	[国内] ・日本ゼオン(株) ・(株)名城ナノカーボン																																																					

	<ul style="list-style-type: none"> <li>・(株)マイクロフェーズ</li> <li>・本荘ケミカル(株)</li> </ul> <p>[海外]</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・NanoIntegriss</li> <li>・KH Chemicals</li> <li>・CNano Technology</li> </ul>
--	---

## ②市場規模

発見・歴史	<p>1991年、日本の飯島澄男(当時 NEC 筑波研究所)によって、フラーレンを作っている途中にアーク放電した炭素電極の陰極側の堆積物中から最初に発見されたのが多層カーボンナノチューブであり、その後、多層 CNT に比べて伝導性、柔軟性等に優れた単層 CNT がその合成方法を含めて世界各国で研究されている。</p> <p>我が国においては、日本ゼオンが産総研との共同研究によって生産コストを削減できる量産技術(スーパーグロース法)を確立、量産によるサンプル出荷を始めている。</p>	
国内市場動向	2011年 (実績)	<p>2011年の市場規模は、前年比50%増の120kgとなった。</p> <p>単層CNTは、量産化技術が確立していないこともあり、単価がグラム当たり数万円と高価である。そのため、研究用途での利用が大半を占めていることから、本格的な実用化には至っていない。</p>
	2012年 (見込)	<p>2012年の市場規模は、活発な研究開発を背景にして、前年比50%増の180kgになると見込まれる。</p> <p>量産については、日本ゼオン(株)が2013年から量産プラントで月産十数kgのサンプル生産を開始することから、市場規模は倍以上に拡大するものと予想される。</p>
製造方法	<p>単層CNTについては、世界中で低コストの量産技術を開発しているが、一般的には、以下のような製造方法が存在している。</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>○アーク放電法</li> <li>○レーザー蒸発法</li> <li>○CVD法</li> <li>○スーパーグロース法</li> </ul> <p>※スーパーグロース法は、通常のカーボンナノチューブ合成環境下に極微量(ppmオーダー)の水分を添加することで、通常は数秒の触媒寿命が数十分にもなり、極微量の触媒から、大量の単層カーボンナノチューブが合成可能となる。</p>	
用途	<p>単層CNTは、高強度、高柔軟性、耐食性、耐熱性、高熱伝導性、高電流密度、比表面積が大きい、高電界放出特性、生体親和性といった様々な優れた機能を有していることから、様々な産業分野における用途が期待されている。</p> <p>具体的には、フレキシブル電気回路、トランジスタといった「エレクトロニクス分野」、プリプレグ用自動車ボディ補強材や高耐熱建築物免震ゴムといった「構造材料分野」、スーパーキャパシタ電極や二次電池電極材料といった「エネルギー分野」、透明導電膜やアクチュエーターといった「高機能材料分野」、DDSなどの「医療分野」などでの利用が期待されている。</p>	

### ③主な用途

用途	製品
エレクトロニクス	トランジスタ フレキシブル電気回路 パワー半導体用放熱体 電波吸収体 透明導電膜(タッチパネル等) ディスプレイ光源 センサ素子
構造材	自動車ボディ補強材 航空機ボディ補強材 風力発電用ブレード 高耐熱建築物免震ゴム
エネルギー	電気二重層キャパシタ 燃料電池 太陽熱発電用熱吸収体
高機能材料	アクチュエーター 高導電性ゴムローラー
医療	DDS、癌治療剤

※いずれも研究用途

### ④研究・開発事例

製品名	開発者	概要
CNT キャパシタ	日本ケミコン(株)	次世代のキャパシタとして高いパワー密度と耐電圧を実現する CNT キャパシタの開発を進める。 スーパーグロース法によって合成された単層 CNT を電極に採用することで従来よりも高いパワー密度と高耐電圧を実現する。
CNT の導電性を液晶材料で制御する技術を開発	東京大学	ベンゼン環を含むトリフェニレンという物質を主成分とする液晶材料に単層 CNT を 5~10% 分散して溶かした。ガラス基板上で液晶材料の分子に合わせて CNT の向きが変わる。今後、導電性を変える駆動装置等への応用を見込んでいる。
単層 CNT を分散したアルミ複合材を開発	TASC(単層 CNT 融合新材料研究開発機構)	特殊な製法で作った単層 CNT をアルミに分散させることで、放熱性能がアルミ単体の 4 倍以上、アルミに炭素繊維を混ぜた従来素材に比べて 4 割向上する。今後、パワー半導体の放熱部材等の用途を見込んでいる。
少量の CNT 添加で複合材に導電性を持たせる技術を開発	TASC(単層 CNT 融合新材料研究開発機構)	樹脂やゴム母材の物性を保持した導電材料を開発、長尺単層 CNT を少量添加することで導電性を持たせる。通常、導電性フィラーを添加する

		と材料が脆くなったり、硬化したりするが、こうしたことが起こらないのが特徴。
鉄を上回る熱伝導率を持つゴム複合材料	TASC(単層 CNT 融合新材料研究開発機構)	熱伝導率の高い炭素繊維と嵩が高く熱伝導性の高い CNT をゴム中に均一に分散させ、炭素繊維間の熱移動を効率化することで鉄以上の熱伝導率のゴム材料となる。

#### ⑤利用事例

製品名	薄膜トランジスタ(CNT 薄膜)
含有形態	<b>分散液</b> ・カーボンナノチューブの分散液を用いて、基板上に塗布することで薄膜を形成する。
1 製品当たりの使用量	<b>70~90%</b> ・薄膜トランジスタに用いられるカーボンナノチューブ薄膜は、分散体を基板上に塗布する方法やフロー乾燥法等によって形成する。
粒子の大きさ	<b>直径:0.5~2.0nm</b> <b>長さ:100nm~10 μm</b> ・原料として利用する単層 CNT の直径は、0.5~2nm が一般的である。 ・また、膜厚は、1~2 μm であり、厚すぎると素子を流れる電流の制御が難しくなるとされる。
特色	・薄膜トランジスタは、液晶表示装置用のスイッチング素子として広く用いられているが、従来は、製造コストが高いアモルファスや多結晶シリコンを使っていた。 ・カーボンナノチューブを使った薄膜トランジスタは、成膜方法が安価であり、かつ素子の大型化が可能、また、成膜プロセスの温度を比較的低温にすることができるため、基板材料も有機材料など幅広い基材が選択できるのが特徴である。

製品名	電気二重層キャパシタ(電極材料)
含有形態	<b>粉体</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>・一般的に電解液とカーボンナノチューブの粉体を混練させてスラリー状にし、電極材とする。</li> <li>・また、カルボキシル基やヒドロキシル基などの親水性の官能基で修飾することもある。</li> </ul>
1 製品当たりの使用量	<b>50～75%</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>・電気二重層キャパシタの分極性電極として利用する場合は、高容量を確保する点から 50～75%の範囲が一般的とされる。</li> </ul>
粒子の大きさ	<b>3～20nm</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>・キャパシタの分極性電極として利用する場合は、小さい程高い容量が得られる。</li> <li>・単層 CNT は構造的には、径が最小 0.5nm 程度であるが、あまり小さすぎると期待した特性が得られない場合があるため、3nm 以上が良いとされる。</li> </ul>
特色	<ul style="list-style-type: none"> <li>・現在、小型大容量の電気二重層キャパシタを得るために、分極性電極材料として比表面積が大きな活性炭が使われている。</li> <li>・しかし、活性炭の表面には、直径 1～2nm の微細な孔があるため、電解液が入り込めず、電気二重層を形成できる活性炭の表面積は 1/3 程度となり、内部抵抗が増大し、大電流を得ることができない。</li> <li>・カーボンナノチューブは、電解液と接触可能な表面積が非常に大きいことから、内部抵抗を極めて低く抑えることができ大電流を得ることが可能となる。</li> </ul>

#### ⑥リスク評価に対する考え方

- ・2013 年から量産を開始している日本ゼオン(株)における対策は、製造はクリーンルーム内での作業で、排気は HEPA フィルターを使って、スクラバー経由で大気に排出している。また、単層 CNT の製造装置は、クリーンルーム内での作業であり、作業員とは隔離されている。作業員に対しては、保護具として、専用のウエア、手袋、マスク、ゴーグルの着用を徹底している。同社では、今後、本格的な量産にあたっては、国内外の情報を調査し、ハザード評価等を実施する予定である。
- ・本荘ケミカル(株)では、作業場は専用の部屋で、他の作業場と隔離されている。製造は完全密閉されたリアクター(反応炉)の中で、アーク放電により行われるが、粉塵の発生は、放電(反応)終了後、リアクター内から製品を取り出す時に発生する。作業員は、国からの通達をベースに、粉塵対策を施した装備(保護具)に加え、局所排気装置を作動させて作業を行う。また、作業後は、簡易集塵装置で作業場の集塵を行い、集塵された粉塵は外部に漏れることのない設備で焼却

される。

- ・製品メーカー等販売先に対しては、一般的に、安全データシート(SDS)を提供し、その中に、単層 CNT の有害性に関する情報や取扱い事項などを記載している。
- ・記載する内容や情報のレベルは、原料メーカーによって異なる。具体的には、海外の文献(実験結果等)を引用するケースや自社で行った試験データを記載するケース等様々である。

### 3)多層カーボンナノチューブ(MWCNT)

#### ①製品概要

サイズ		直径:15~150nm 長さ:3~10 μm																																																																					
	サブナノサイズ	多層 CNT は、単層 CNT を複数層にしたものであるため、1nm 未満のサブナノサイズでの利用はない。																																																																					
形状	棒状 ・単層 CNT が幾重(2~10 層以上)にも重なった構造																																																																						
計測技術	TEM、SEM																																																																						
物性	<table border="1"> <thead> <tr> <th>項目</th> <th>単位</th> <th>NT-5(開発品)</th> <th>NT-7</th> <th>CT-12</th> <th>CT-15</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>繊維径</td> <td>nm</td> <td>50</td> <td>65</td> <td>110</td> <td>150</td> </tr> <tr> <td>アスペクト比</td> <td>—</td> <td>&gt;100</td> <td>&gt;100</td> <td>&gt;100</td> <td>&gt;100</td> </tr> <tr> <td>嵩密度</td> <td>g/cm<sup>3</sup></td> <td>0.005</td> <td>0.007</td> <td>0.012</td> <td>0.014</td> </tr> <tr> <td>真密度</td> <td>g/cm<sup>3</sup></td> <td>2.1</td> <td>2.1</td> <td>2.1</td> <td>2.1</td> </tr> <tr> <td>比表面積</td> <td>m<sup>2</sup>/g</td> <td>34</td> <td>28</td> <td>17</td> <td>14</td> </tr> <tr> <td>酸化温度</td> <td>°C</td> <td>600</td> <td>600</td> <td>600</td> <td>600</td> </tr> <tr> <td>純度</td> <td>%</td> <td>&gt;99</td> <td>&gt;99.5</td> <td>&gt;99.9</td> <td>&gt;99.99</td> </tr> </tbody> </table> <p style="text-align: right;">【保土ヶ谷化学㈱製品データ】</p> <p>※CNT と非常に良く似た形状の CNF(カーボンナノファイバー)が存在しており、リチウムイオン電池の電極用助剤として使われている。</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>項目</th> <th>単位</th> <th>VGCF-H</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>繊維径</td> <td>nm</td> <td>150</td> </tr> <tr> <td>真密度</td> <td>g/cm<sup>3</sup></td> <td>2.1</td> </tr> <tr> <td>比表面積</td> <td>m<sup>2</sup>/g</td> <td>13</td> </tr> <tr> <td>熱伝導率</td> <td>W/(m・K)</td> <td>1200</td> </tr> <tr> <td>導電率</td> <td>Ω cm</td> <td>1 × 10<sup>-4</sup></td> </tr> </tbody> </table> <p style="text-align: right;">【昭和電工㈱製品データ】</p>					項目	単位	NT-5(開発品)	NT-7	CT-12	CT-15	繊維径	nm	50	65	110	150	アスペクト比	—	>100	>100	>100	>100	嵩密度	g/cm <sup>3</sup>	0.005	0.007	0.012	0.014	真密度	g/cm <sup>3</sup>	2.1	2.1	2.1	2.1	比表面積	m <sup>2</sup> /g	34	28	17	14	酸化温度	°C	600	600	600	600	純度	%	>99	>99.5	>99.9	>99.99	項目	単位	VGCF-H	繊維径	nm	150	真密度	g/cm <sup>3</sup>	2.1	比表面積	m <sup>2</sup> /g	13	熱伝導率	W/(m・K)	1200	導電率	Ω cm	1 × 10 <sup>-4</sup>
	項目	単位	NT-5(開発品)	NT-7	CT-12	CT-15																																																																	
繊維径	nm	50	65	110	150																																																																		
アスペクト比	—	>100	>100	>100	>100																																																																		
嵩密度	g/cm <sup>3</sup>	0.005	0.007	0.012	0.014																																																																		
真密度	g/cm <sup>3</sup>	2.1	2.1	2.1	2.1																																																																		
比表面積	m <sup>2</sup> /g	34	28	17	14																																																																		
酸化温度	°C	600	600	600	600																																																																		
純度	%	>99	>99.5	>99.9	>99.99																																																																		
項目	単位	VGCF-H																																																																					
繊維径	nm	150																																																																					
真密度	g/cm <sup>3</sup>	2.1																																																																					
比表面積	m <sup>2</sup> /g	13																																																																					
熱伝導率	W/(m・K)	1200																																																																					
導電率	Ω cm	1 × 10 <sup>-4</sup>																																																																					
機能/特性	<ul style="list-style-type: none"> <li>○電気特性(導電性、帯電防止)</li> <li>○熱伝導性</li> <li>○高強度</li> <li>○柔軟性</li> <li>○耐摩耗性</li> <li>○電波吸収性</li> <li>○発熱性</li> <li>○生体親和性</li> </ul>																																																																						
製造会社	<p>[国内]</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・保土ヶ谷化学㈱</li> <li>・昭和電工㈱</li> <li>・宇部興産㈱</li> <li>・本荘ケミカル㈱</li> <li>・GSI クレオス㈱</li> <li>・三菱マテリアル㈱</li> </ul> <p>[海外]</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・Hyperion Catalysis International</li> <li>・Nano</li> </ul>																																																																						

	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ CNano Technology (国内代理店: 丸紅情報システムズ(株))</li> <li>・ Arkema (アルケマ(株))</li> <li>・ Nanocyl</li> <li>・ Bayer (国内代理店: 豊田通商(株))</li> </ul>
--	---

## ②市場規模

発見・歴史	<p>1991年、日本の飯島澄男(当時 NEC 筑波研究所)によって、フラーレンを作っている途中にアーク放電した炭素電極の陰極側の堆積物中から最初に発見されたのが多層カーボンナノチューブである。</p> <p>単層 CNT に比べると大量生産が比較的容易に出来ることから、エレクトロニクス用搬送トレイ向けに実用化されている。また、最近では、リチウムイオン電池向け電極の添加剤として需要が立ち上がりつつある。</p>	
国内市場動向	2011年 (実績)	<p>2011年の市場規模は、前年比約 17%増の 35トンとなった。</p> <p>これまで用途の 8 割以上を占めていた搬送容器向けが国内の半導体・電子部品産業の低迷によって縮小した一方で、電気自動車に使われるリチウムイオン電池の電極向け需要が本格的に立ち上がったことが増加の背景となっている。</p> <p><u>&lt;CNF&gt;</u></p> <p>CNTと非常に似た構造を持つ、CNFの市場規模は、2011年から電気自動車市場が本格的に立ち上がったことから、年間 75トンの市場規模となった。</p>
	2012年 (見込)	<p>2012年の市場規模は、半導体や電子部品産業の低迷により搬送容器市場は縮小傾向だが、Lib 用電極材向けが順調に需要を拡大していることから、前年比 20%増の 42トンが見込まれる。</p> <p>2013年以降は、Lib 用電極材向けに年率 30%程度の伸びが予想される。</p> <p><u>&lt;CNF&gt;</u></p> <p>CNFについては、2012年は、EV 市場の拡大を受けて 90トン、2013年以降も年率 20~30%の伸びを示すものと予想される。</p>
製造方法	<p>多層 CNT は、一般的には、以下のような製造方法が存在している。</p> <p>○CVD 法 炭素源となる炭素化合物を 500~1000°Cで触媒金属微粒子と接触させることにより CNT を得る方法であるが、金属不純物が大量に残るため、高純度の製品を製造することが難しいとされてきたが、最近では、純度 95%程度まで純度を高めることが可能となっている。</p> <p>○アーク放電法 大気圧よりやや低い圧力のアルゴンや水素雰囲気下、炭素棒の間に 20V・50A 程度のアーク放電を行うと、陰極堆積物の中に MWCNT が生成される。一般的に、純度の高い製品が作れるが大量生産には向いていないとされる。</p>	
用途	<p>多層 CNT は、樹脂材料に添加され、導電性を付与することにより静電気の発生を抑えることを目的として、電子部品向上等のクリーンルーム内で使用される搬送器具や、樹脂複合材(carbon-fiber-reinforced plastic, CFRP)としてスポーツ用品等で実用化されている。</p> <p>注目されているのは、リチウムイオン電池や電気二重層キャパシタの電極材用途であり、世界的な電気自動車、ハイブリッド車といった次世代蓄電池向</p>	

	<p>け用途として、多層 CNT メーカー各社は生産能力の増強を行っている。  この他、導電性樹脂として接着剤やフィルム、電磁波吸収として ETC 乱反射防止やレーダー波吸収、高強度特性から CFRP 等各種複合材料向け、生体親和性から人工骨やカテーテルといった用途も期待されている。</p> <p><u>&lt;CNF&gt;</u>  CNT と形状が類似している CNF (例. 昭和電工の VGCF) の用途は、その 8 割が Lib の電極用 (導電助剤) として利用されている。</p>
--	---

### ③主な用途

用途	製品
エレクトロニクス	IC チップ搬送用トレイ ハードディスク部品搬送用トレイ 電子部品搬送用容器
スポーツ用品	ゴルフクラブ、テニスラケット等
自動車	燃料チューブ ボディ補強材 電着塗装
電池材料	リチウムイオン電池 電気二重層キャパシタ
電波吸収	ETC 乱反射防止 レーダー波吸収 電磁波測定装置
高機能材料	放熱材料 発熱材料 (布ヒーター、塗布型ヒーター)
医療	人工骨 カテーテル

※網掛けは実用化されている用途

④研究・開発事例

製品名	開発者	概要
CNT を利用した人工骨	信州大学、ナカシマメディカル(株)	開発した製品は、多層 CNT と PE、アルミナセラミックスを複合化したもので、生体親和性が高いのが特徴。CNT を用いることで、従来の架橋 PE に比べ摺動性は同等で、破壊靱性値は従来のアルミナの 2 倍となる。2014 年に治験開始、2017 年の上市を計画している。
電磁波吸収フィルム	(有)ポーラステクノ	開発製品は、熱伝導率の高い金属層表面に CNT 膜を形成、99% の高い電磁波吸収能力とグラファイトシートに近い放熱性能を付与したものの。絶縁膜を含む厚みは 25 $\mu\text{m}$ と薄いため、スマートフォンや携帯電話といった密閉筐体に適している。2013 年サンプル出荷を予定している。
熱伝導性の高い複合樹脂	(株)豊田中央研究所	開発製品は、多層 CNT を使って、樹脂の絶縁性を損なうことなく、熱伝導性を高めた樹脂。CNT を分散した樹脂を異なる樹脂でくるみ、それを熱伝導率を高めたい樹脂の中に混ぜることで絶縁性を維持しつつ熱伝導性を高めたもので、自動車用部材への応用を目指す。
導電シート	JNC(株) / 静岡大学	開発製品は、チューブの長さが数 $\mu\text{m}$ ~ 数百 $\mu\text{m}$ の多層 CNT を使い、独自の方法で導電シートに加工するもの。電気が流れても大丈夫なので、発熱するカーペットやロケットの機体、導線に替わる送電線材料などへの応用が可能となる。

⑤利用事例

製品名	リチウムイオン二次電池(電極材)
含有形態	<p><b>粉末、分散液、ペースト状</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・リチウムイオン二次電池用電極材における多層 CNT、CNF の供給形態は様々で、電極の製造方法によって異なる。</li> <li>・多層 CNT、CNF は、電極材(黒鉛)へ粉体を添加する方法や電極表面への塗布、メッキといった方法がある。</li> </ul>
1 製品当たりの使用量	<p><b>1~8%</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・電極材料の質量に対して、1~8%の範囲で添加するのが一般的となっている。</li> <li>・多層 CNT、CNF は、年々品質(純度)が高まっていることから、添加量は少なくなる傾向になる。</li> <li>・添加量については、添加しすぎると電極表面の抵抗値や放電容量が低下する傾向があるため、1~8%程度が適切とされる。</li> </ul>
粒子の大きさ	<p><b>50nm~150nm</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・添加する多層 CNT の直径は、リチウムイオン電池の電極材の場合、一般的に 50nm~150nm の範囲とされている。</li> </ul>
特色	<ul style="list-style-type: none"> <li>・多層 CNT、CNF を電極材に添加することによってエネルギー容量の増大や耐久性の向上といった性能向上が得られるため、小型で長時間駆動可能な電池として、スマートフォンやタブレット端末といった機器向けに需要が拡大していく。</li> <li>・また、電気自動車用の Lib 電極材としても、様々な研究開発が世界中で行われており、電気自動車の普及に伴って、大きな需要が期待されている。</li> </ul>

製品名	透明導電性フィルム
含有形態	<b>分散液</b> ・透明基板上に、CNT を溶媒に分散した分散液を塗布した後、溶媒を除去することによって製造される。
1 製品当たりの使用量	<b>0.02～0.15% (分散液中)</b> ・一般的に、使用量が少なすぎると基材への塗布性が低下し、均一に膜を形成することが難しくなり、多すぎると、CNT が凝集しやすくなってしまふ。
粒子の大きさ	<b>直径: ~15nm</b> ・透明導電性フィルムに仕様される多層 CNT は、比較的径の小さい(5 層以下)ものが使われるケースが多い。(単層 CNT が使われることも多い) ・径が大きくなると透明導電性が低下する。また、純度が高い程導電性能が良いとされる。
特色	・透明導電性フィルムは、液晶ディスプレイに使われる電磁波遮蔽フィルムや反射防止フィルム、タッチパネル用のフィルム等に使うことができる。 ・CNT の高い導電性から、透明導電性フィルムへの応用は様々研究されているが、CNT の性質上、凝集しやすく、いかに分散液中に高分散させるかが課題となっている。

#### ⑥リスク評価に対する考え方

- ・国内大手の保土ヶ谷化学㈱では、安全性については、SDS で表示しているような毒性試験を生体や環境に対して行っており、こうした試験データを販売先へ提供している。
- ・試験内容は、主にナノ粒子に対して、各グレードや物質ごとに行っており、試験方法は、OECD で決められた一般的なものが多いとしている。
- ・製造現場における安全対策としては、ナノ粒子特有の安全対策を取っており、製造設備は密閉構造で、製造設備が設置されている建屋については、全体を集塵機つきの排気設備で換気している。
- ・ばく露対策としては、マスクは最もメッシュの細かなもの、作業の近くには排気装置を用意するといったもので、厚生労働省の局長通知に基づいた製造管理を徹底している。
- ・その他のメーカーについても、販売先の企業へは SDS で毒性試験データや取扱いにおける安全性やリスク管理について情報を提供している。

#### 4) グラフェン

##### ① 製品概要

サイズ	単層: 約 0.3nm (厚さ) 複数層: 数 nm ~ 数十 nm (厚さ)																																										
サブナノサイズ	グラフェンは、単層の場合は、厚みが 1nm 未満であるため、サブナノと言えるが、一般的には複数層での使用が多い。																																										
形状	平面状でハチの巣状の結晶格子で構成																																										
計測技術	AFM、SEM、TEM																																										
物性	<p>[一般的な物性]</p> <table border="1" data-bbox="483 689 1342 1077"> <thead> <tr> <th>項目</th> <th>単位</th> <th>数値</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>表面積</td> <td>m<sup>2</sup>/g</td> <td>3000</td> </tr> <tr> <td>電子移動度</td> <td>cm<sup>2</sup> V<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup></td> <td>15,000</td> </tr> <tr> <td>導電率</td> <td>S/m</td> <td>7.5 × 10<sup>7</sup></td> </tr> <tr> <td>電流密度</td> <td>A/cm<sup>2</sup></td> <td>10<sup>8</sup></td> </tr> <tr> <td>白色光吸収率</td> <td>%</td> <td>約 2.3</td> </tr> <tr> <td>熱特性</td> <td>Wm<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup></td> <td>(4.84 ± 0.44) × 10<sup>3</sup> ~ (5.30 ± 0.48) × 10<sup>3</sup></td> </tr> <tr> <td>力学特性(引張係数)</td> <td>TPa</td> <td>1</td> </tr> <tr> <td>破戒強度</td> <td>GPa</td> <td>130 ~</td> </tr> </tbody> </table> <p>[グラフェンフラワー分散液]</p> <table border="1" data-bbox="496 1151 1342 1346"> <thead> <tr> <th>特性</th> <th>単位</th> <th>数値</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>純度</td> <td>%</td> <td>99.9</td> </tr> <tr> <td>分散量</td> <td>mg/ml</td> <td>0.02 ~ 1</td> </tr> <tr> <td>数層グラフェン大きさ</td> <td>μm</td> <td>1 ~ 10</td> </tr> <tr> <td>数層グラフェン 厚さ</td> <td>nm</td> <td>1 ~ 3</td> </tr> </tbody> </table> <p>(株)インキュベーションアライアンスカタログより抜粋</p>	項目	単位	数値	表面積	m <sup>2</sup> /g	3000	電子移動度	cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	15,000	導電率	S/m	7.5 × 10 <sup>7</sup>	電流密度	A/cm <sup>2</sup>	10 <sup>8</sup>	白色光吸収率	%	約 2.3	熱特性	Wm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	(4.84 ± 0.44) × 10 <sup>3</sup> ~ (5.30 ± 0.48) × 10 <sup>3</sup>	力学特性(引張係数)	TPa	1	破戒強度	GPa	130 ~	特性	単位	数値	純度	%	99.9	分散量	mg/ml	0.02 ~ 1	数層グラフェン大きさ	μm	1 ~ 10	数層グラフェン 厚さ	nm	1 ~ 3
項目	単位	数値																																									
表面積	m <sup>2</sup> /g	3000																																									
電子移動度	cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	15,000																																									
導電率	S/m	7.5 × 10 <sup>7</sup>																																									
電流密度	A/cm <sup>2</sup>	10 <sup>8</sup>																																									
白色光吸収率	%	約 2.3																																									
熱特性	Wm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	(4.84 ± 0.44) × 10 <sup>3</sup> ~ (5.30 ± 0.48) × 10 <sup>3</sup>																																									
力学特性(引張係数)	TPa	1																																									
破戒強度	GPa	130 ~																																									
特性	単位	数値																																									
純度	%	99.9																																									
分散量	mg/ml	0.02 ~ 1																																									
数層グラフェン大きさ	μm	1 ~ 10																																									
数層グラフェン 厚さ	nm	1 ~ 3																																									
機能/特性	○可視から赤外まで広い波長の光に対して透明(光透過率 97%) ○電子移動度が速い(シリコンの 100 倍以上) ○熱伝導性が高い(銅より高い) ○機械的強度が強い(鋼に比べ 100 倍の機械的強度)																																										
製造会社	<p>[国内]</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・アイトリックス(株)</li> <li>・(株)インキュベーション・アライアンス</li> <li>・(株)名城ナノカーボン</li> </ul> <p>[海外]</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・Graphenea(スペイン)</li> <li>・Cabot(アメリカ)</li> <li>・上海南江集団(中国)</li> <li>・XG Sciences(アメリカ)</li> <li>・SPI Supplies(アメリカ)</li> <li>・NanoIntegris(アメリカ)</li> </ul>																																										

## ②市場規模

発見・歴史	<p>グラフェンは、CNT、フラーレンに次いで2004年に発見された炭素系ナノマテリアルであり、形状は平面状、その厚さは原子1個分と非常に薄いのが特徴である。</p> <p>2010年には、グラフェンを分離することに成功した Andre Geim 氏と Konstantin Novoselov 氏がノーベル賞を受賞している。</p> <p>グラフェンは、電気特性や力学特性、熱伝導性、光透過性等に優れた物理特性を有していることから、量産技術を始め、各種製品への応用技術が世界各国で研究・開発されている。</p>	
国内市場動向	<p>2011年 (実績)</p>	<p>2011年の市場規模は、研究開発用のサンプル出荷が中心であり、実用化として本格的な市場は立ち上がっていないため、数千万円規模とみられる。</p> <p>グラフェンのサンプル製品は、酸化シリコン(SiO<sub>2</sub>)、石英、樹脂フィルム、銅箔、ニッケル箔といった基板上にグラフェンを成膜するものから分散液に混合するもの、粉体状とさまざまである。</p>
	<p>2012年 (見込)</p>	<p>2012年度(見込)の国内市場は、数千万～1億円とみられるが、量産化(合成)技術が確立しつつあるため、今後、市場規模は飛躍的に拡大する可能性がある。</p> <p>世界的にグラフェンを事業化しているスペインの Grafenea 社によると、2015年には世界市場で4,900万€(1€=115円換算で56億円)と予測している。仮に、日本の市場が20%と仮定すると約10億円の規模になるものと推計される。</p>
製造方法	<p>○酸化的剥離法 グラフェン発見の原理である、グラファイトを酸化処理して剥離する方法であるが、官能基や欠陥が残ることにより、品質が良くなく、しかも作成に時間がかかるため、量産という面で課題がある。</p> <p>○超臨界流体を使った剥離法 東北大学、昭和電工(株)では、これまでの酸化的剥離法に比べて、超臨界流体を使ってグラフェンを剥離する方法で、従来の密閉式反応器と比較して100倍以上の生産能力を実現している。</p> <p>○CVD法 TASC(単層 CNT 融合新材料研究開発機構)では、炭素を含むメタンガスなどを熱分解して、ニッケルや銅の表面に大面積のグラフェンを形成する化学気相蒸着法(CVD)を開発、ロール to ロールでの大量生産技術の開発を行っている。</p>	
用途	<p>グラフェンは、シリコン(ケイ素)の100倍の電気伝導性、熱的・化学的安定性、非常に大きな表面積を有することから、電気自動車用大型リチウムイオン電池やキャパシタ向け電極材、グラフェントランジスタ、透明電極材料等次世代電子材料等エレクトロニクス材料として注目されている。また、環境や食品、生体といった分野においても研究が進められている。</p>	

③主な用途

用途	製品
エレクトロニクス	トランジスタ(電界効果トランジスタ) 集積回路 センサ(ガス、赤外線) タッチパネル用透明電極 リチウムイオン電池電極材 キャパシタ電極材 燃料電池電極材 太陽電池用透明電極材 電子ペーパー フレキシブル照明 放電性基板(ヒートシンク) 電磁シールド 圧電材料
環境	ろ過膜(海水淡水化) 封止膜(ガスバリア)
食品	包装材(抗菌性) 食品容器(ガスバリア)
生体	生体膜(血管、各種臓器) 人工骨 細菌検出デバイス DNAセンサ

※いずれも研究・開発中

④研究・開発事例

製品名	開発者	概要
グラフェントランジスタ駆動型ガスセンサ(試作)	東京大学 IRT 研究機構	イオン液体中のグラフェンに電圧をかけると、グラフェン近傍のイオン液体に約1nm の薄い絶縁層が形成される。イオン液体は周囲のガスを吸収するが、イオン液体の種類によって吸収するガスの量や種類が変わるという特徴があるため、この特徴を利用することで、様々なガスに対応可能なガスセンサが実現できる。
グラフェンを使った成形自在なゴム状材料の開発	東京理科大学	カチオン性(正電荷)高分子を修飾したグラフェンナノシートとアニオン性(負電荷)高分子との静電相互作用を利用して、この2つを乳鉢でほんのわずかな水を加えてこねるだけで柔軟なゴム状へと変換できることを発見。また、柔軟性を生かしてあらゆる形状に室温下で成形加工でき、水の蒸発に伴い樹脂化(プラスチック化)して、非常に固く丈夫な材料へと変化させることが可能となる。
新動作原理のグラフェントランジスタの開発	産業技術総合研究所 物質・材料研究機構	グラフェンの上に二つの電極と二つのトップゲートを置き、トップゲート間のグラフェンにヘリウムイオンを照射して欠陥を導入。電気的な制御によってトランジスタ極性の反転が可能であり、今後、既存の集積回路の製造プロセスに応用可能であり、超低消費電力デバイスへの利用が見込める。
タッチパネル用透明電極用材料の開発	単層CNT融合新材料研究開発機構(TASC)	産総研が開発した表面波励起マイクロ波プラズマ化学気相成長法(CVD)を使って、グラフェンの大量合成技術の開発を進める。300℃という低温で、大面積かつ高速に作成できるのが特徴で、タッチパネル用透明電極用材料への応用が期待される(グラフェンの膜厚は0.6nm)
グラフェンの高分散ゲル化	東京理科大学	水だけでゲル化し、環境にやさしいアミノ酸誘導体の低分子ゲル化剤を使って、グラフェンを高分散させてゲル化することに成功した。電気伝導性が高い状態で長期的に安定することから、インクジェット分野に応用して微細配線パターンニングや透明電極ペースト材としての利用が期待される。

⑤利用事例

製品名	電界効果型トランジスタ／集積回路
含有形態	<p><b>CVD 法(ガス状)、剥離法(結晶)</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・基本的に、シリコン等の基板状に CVD 法や剥離法を用いて、グラフェン層を成膜し、そこに、リソグラフィー法やエッチング法等により、電極を形成することでトランジスタとなる。また、グラフェン層を成膜した基板に回路をパターンニングすることで集積回路を作成できる。</li> </ul>
1 製品当たりの使用量	<p><b>0.2～2%</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・CVD 法によって成膜する場合、原料ガスとなる炭素含有化合物とキャリアガスを混合するが、平均的な濃度は、0.2～2%とされる。</li> </ul>
粒子の大きさ	<p><b>1nm～10nm(厚み)</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・成膜に当たっては、1層(0.6nm)では、十分な性能が得られないことから、一般的には複数層(2～10層)にする。</li> <li>・20層以上になると、電子移動度がグラファイトと同じになってしまうことから、一般的には20層以下、2～10層程度が一般的である。</li> </ul>
特色	<ul style="list-style-type: none"> <li>・グラフェンは垂直方向の外部電界に対して高い応答性を示すため、電界効果トランジスタ(FET: field-effect transistor)の作製が可能となる。</li> <li>・現状のグラフェントランジスタは、オン・オフ比が非常に低いため、これを向上する方法が研究されている。</li> <li>・最近の開発動向としては、2010年にIBMの研究グループが遮断周波数100GHzのグラフェンFETを開発、2012年には、サムスンエレクトロニクスがグラフェントランジスタで初めて電流のオン・オフ動作に成功している。</li> <li>・国内では、産総研と材料・物質研究機構が新動作原理のグラフェントランジスタの開発を行っている。</li> </ul>

製品名	薄膜ガスセンサ
含有形態	<b>分散液</b> ・薄膜ガスセンサのガスを検知する薄膜部分をグラフェン薄膜にしたものであり、シリコン基板に、酸化グラフェンの分散液を塗布し、形成する。形成後は、ガス感知機能を付与するために酸化グラフェンをグラフェンに還元する。
1 製品当たりの使用量	<b>0.03～0.05g/ml(分散液中)</b> ・酸化グラフェンの分散液中の濃度は、分散液中 0.03～0.05g/ml とされる。 ・なお、形成されたグラフェン膜には、単層膜や複数層膜が混在している。
粒子の大きさ	<b>～30nm(厚み)</b> ・グラフェン薄膜は、厚くなるとグラファイトと呼ばれることもあるが、当該製品においては、5 層～10 層くらいの薄膜が好ましいとされる。 ・グラフェン膜が厚すぎると、ガス分子が内側のグラフェンまで浸み込まないため、感度が低下するとされる。
特色	・一般的な薄膜ガスセンサは、検知部を構成する薄膜が熱応力によってクラックが発生してガス感知性能が変動することがあるが、熱特性に優れたグラフェン薄膜を利用することでクラック発生を防止することができる。 ・グラフェンは、一般的に、その 2 次元構造を利用し高性能のセンサを作ることができるため、単分子ガスセンサや赤外線センサなどへの応用が期待されている。 ・国内では、2012 年に東京大学 IRT 研究機構においてグラフェントランジスタ駆動型ガスセンサの試作に成功している。

#### ⑥リスク評価に対する考え方

- ・グラフェンは、現在、主要企業においてはサンプル出荷のレベルとなっているが、製造過程でばく露の可能性のある作業員に対しては、厚生労働省の通知に基づく安全対策を行っている(具体的には、作業環境を密閉化し、作業員には、マスク等による保護や作業場所における局所排気装置の設置等を実施)
- ・販売先に対しては、製品毎、グレード毎に SDS(安全データシート)を提供しており、この中で、応急措置や取扱いに関する記述はあるが、有害性に関する情報は、「データなし」と記載されており、具体的な毒性試験の内容は記載がないケースが多い。

## 5)酸化チタン(ルチル型)

### ①製品概要

<p>サイズ</p>	<p>1次粒子:10~50nm 2次粒子:200nm~ [比表面積]:20~150m<sup>2</sup>/g</p>														
<p>サブナノ</p>	<p>ルチル型酸化チタンにおいては、現状、商業ベースでは、サブナノサイズとなる1nm未満の製品は見当たらない。一般的に酸化チタンは凝集力が高いため、サブナノサイズを分散するのが難しいとされる。</p>														
<p>形状</p>	<p>粉体、分散体</p>														
<p>計測技術</p>	<p>1次粒子:TEM 2次粒子:動的散乱法、レーザー光散乱法</p>														
<p>物性</p>	<p>&lt;一般物性&gt;</p> <table border="1" data-bbox="497 779 1066 1032"> <tr> <td>結晶系</td> <td>正方晶系</td> </tr> <tr> <td>ユニットセル体積</td> <td>61.9 Å<sup>3</sup></td> </tr> <tr> <td>比重</td> <td>4.27[g/cm<sup>3</sup>]</td> </tr> <tr> <td>屈折率</td> <td>2.72</td> </tr> <tr> <td>モース硬度</td> <td>7.0~7.5</td> </tr> <tr> <td>誘電率</td> <td>114</td> </tr> <tr> <td>融点</td> <td>1825°C</td> </tr> </table>	結晶系	正方晶系	ユニットセル体積	61.9 Å <sup>3</sup>	比重	4.27[g/cm <sup>3</sup> ]	屈折率	2.72	モース硬度	7.0~7.5	誘電率	114	融点	1825°C
結晶系	正方晶系														
ユニットセル体積	61.9 Å <sup>3</sup>														
比重	4.27[g/cm <sup>3</sup> ]														
屈折率	2.72														
モース硬度	7.0~7.5														
誘電率	114														
融点	1825°C														
<p>機能/特性</p>	<p>○可視光透過性 ○紫外線遮蔽性 ○高屈折率 ○可視光散乱 ○環境安定性 ※1次粒子径が小さくなる程可視光透過性が高まる。</p>														
<p>製造会社</p>	<p>[国内] ・テイカ(株) ・石原産業(株) ・堺化学工場(株) ・チタン工業(株) ・昭和電工(株) ・富士チタン工業(株) [海外] ・Dupont(米) ・Sachtleben Chemie GmbH(独) ・Degussa(独)</p>														

## ②市場規模

<p>発見・歴史</p>	<p>一般的なルチル型酸化チタンは、優れた白色度、隠蔽力、着色力に加えて、安定性や安全性を有していることから、白色顔料として塗料、顔料を中心に年間 10 万トンを超える需要を形成している。一方、100nm 以下のナノサイズの酸化チタンは、機能性酸化チタンとして化粧品を中心に利用されており、その需要を拡大している。</p>	
<p>国内市場動向</p>	<p>2011 年 (実績)</p>	<p>本調査で対象とするナノサイズの酸化チタンの国内の市場規模は、2011 年で前年比ほぼ横ばいの 790 トンと推計される。ナノサイズのルチル型酸化チタンは、その約 7 割が化粧品用途となっているが、市場が成熟していることもあって国内需要は安定している。また、プリンターやコピー機に使われるトナー外添剤や塗料等の用途についても需要は安定している。</p>
	<p>2012 年 (見込)</p>	<p>2012 年の国内市場は、前年比 5% 増の 830 トンと推計される。中心的な用途である化粧品やトナー、塗料といった用途の需要に大きな変化はないものの、積層セラミックコンデンサ (MLCC) 用の超微粒子酸化チタン (10nm 未満) の量産が 2013 年から立上ることが背景となっている。MLCC 向けは、スマートフォンやタブレット端末の普及によって、より小型・軽量、高容量化が求められることに伴うものであり、将来的な需要増加が見込まれている。</p>
<p>製造方法</p>	<p>ルチル型酸化チタンの製造方法は、様々な方法が存在しているが、一般的には以下のような製造法があげられる。</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・チタニウム塩の中和加水分解 (焼成)</li> <li>・四塩化チタンの気相酸化 (気相)</li> <li>・チタン酸ソーダ中和法 (焼成)</li> <li>・チタンアルコキシドの加水分解 (低温焼成)</li> <li>・チタンアルコキシドの気相分解 (気相)</li> </ul>	
<p>用途</p>	<p>ルチル型のナノサイズ酸化チタンの用途は、可視光透過性を持ちながら紫外線を遮蔽する機能を持っていることから、UV カット化粧品を中心として幅広く製品化されており、市場において約 7 割を占めている。その他の用途としては、プリンター等に使われるトナーの流動調整や電荷調整を目的としたトナー外添剤や塗料等がある。</p> <p>また、最近では、酸化チタンの高屈折率とナノサイズ酸化チタンの特徴となる高透明性を利用した反射防止膜用途の開発も期待されている。</p> <p>電子部品用途では、昭和電工が積層セラミックコンデンサ (MLCC) 向けの原料として、粒径 10nm 未満と従来の MLCC 向け酸化チタンにより小さな「超微粒子酸化チタン」の量産を始めることから、同用途における需要が今後拡大するものと考えられる。</p>	

### ③主な用途

用途	製品
化粧品	サンスクリーン製品 ファンデーション 口紅 化粧水 クリーム その他
複写機／プリンター	トナー外添剤
塗料	自動車用 家電用 建築外装用
樹脂・ゴム	樹脂添加剤、ゴム充填剤
電子部品	積層セラミックコンデンサ
エレクトロニクス材料	LCD(反射防止膜、配向膜、カラーフィルター)
	色素増感型対象電池(電極)

※網掛けは実用化されている用途

### ④研究・開発事例

製品名	開発者	概要
PA4+に対応した酸化チタン、酸化亜鉛を開発	堺化学工業(株)	UV-Aにおいて最高水準の遮蔽効果を持つ化粧品に表示が認められる新たな「PA4+」に対応する酸化チタンと酸化亜鉛を開発。従来の遮蔽材料では配合率を多くすると肌に塗布した膜面の透明性が低下することから、独自の微細化や表面処理技術によって分散性の向上と透明性の確保を両立した。(配合率は、酸化亜鉛が33%、酸化チタンが6%)
固体高分子型燃料電池向け白金触媒	東京都市大学	CNTを使った電極に酸化チタンを被覆すると、被覆しない場合に比べて白金触媒の耐久性が1.2倍になる。直径60nmのCNTに厚さ10nmの酸化チタンをコーティングし、白金粒子を担持した。今後、実用化に向け性能向上を図る。
太陽電池透明電極向け溶液	サスティナブルテクノロジー(株)	太陽電池の発電効率を高める透明電極向けの溶液を開発。主原料に2~10nmの酸化チタンの微粒子を含む酸化チタンの複合物で、ウエット法によって成膜する。銅溶液を成膜した太陽電池モジュールの発電効率は両面で10%前後向上する。
色素増感と有機薄膜を融合した新型太陽電池	桐蔭横浜大学	新型太陽電池の構成は、色紙増感型で使う酸化チタンの層、チタンとアントラキノンという有機化合物で構成される金属錯体の層、ペリレンという有機半導体の層を積み重ねたものを電極で挟んだもの。現状、変換効率は低いが、シリコン型や有機薄膜型に比べて高い電圧が取れることからコストが下げられるメリットがある。

⑤利用事例

製品名	化粧品 (サンスクリーン製品、スキンケア製品、他)
含有形態	<b>粉体</b> ・形状は、球状や紡錘状であり、多くがシリカや水酸化アルミ、シリコーン等で表面処理されている。
1 製品当たりの使用量	<b>1.0～20.0%</b> ・1 製品当たりの使用量は、1.0%～20%と幅広く、これは、紫外線の遮蔽性や他の成分との関係から化粧品メーカーが決定する。 ・一般的に、UV カットを謳っている製品では、10%程度含有しているケースが多い。 ・含有率が 1.0%以下の場合には十分な紫外線遮蔽効果が十分得られない場合があり、逆に、20%以上になると、流動性が悪くなると言われている。
粒子の大きさ	<b>10～50nm</b> ・原料として利用する酸化チタンの1次粒子径は、概ね10～50nmが中心となっている。
特色	・酸化チタンは、紫外線遮蔽性が大きな特徴であるが、紫外線遮蔽の指標となる「SPF」(Sun Protection Factorの略)は、紫外線のうち、日焼けの原因となるUV-B波を遮断する効果の程度を表している。 ・最近では、日焼け後すぐに黒くなるUV-A領域紫外線(波長320～400nm)での遮熱機能を強化した製品が注目されている。 ・業界団体である日本化粧品工業連合会は、UV-Aの指標となる「PA」表示について、現行の最高レベル「+++」(スリープラス)を超える「++++」(フォープラス)を新設、製品の高機能化に合わせた規制を設けている。

製品名	複写機、プリンター用トナー(外添剤)
含有形態	<b>粉体</b> ・一般的に、シランカップリング剤やシリコンオイルで表面処理を行うことで疎水性を付与したタイプが使用されている。
1製品当たりの使用量	<b>0.1～2.0%(1%前後が中心)</b> ・含有量が0.1%を下回ると、トナーの摩擦帯電特性を十分に維持できなくなる可能性がある。一方で、2.0%を超えるとトナー自体の帯電性を阻害する可能性があると考えられる。 ・一般的には、1%前後添加しているケースが多いものとみられる。
粒子の大きさ	<b>15～50nm</b> ・トナー用途において使用される酸化チタンの粒径は15～50nmサイズのものが一般的である。 ・粒径については、小さくなる程トナーの劣化や帯電性の低下といった問題があるとされ、逆に、50nmを超えると流動性が不十分となる場合がある。
特色	・トナー外添剤は、画像特性の向上を目的として帯電性、転写性の向上を図っているが、近年のカラー化や高精細化、高画質化といった画像ニーズが高まっている。 ・こうしたニーズに対応するために、シリカ微粒子やアルミナ微粒子と一緒に利用することで、トナーの帯電安定性、流動性、転写性向上、安定性、耐久性の向上を図っている。 ・新たなトナー技術として、定着温度を下げながら高画質なモノクロ画像出力を可能にしたトナー(EA-Eco トナー:富士ゼロックス)が開発されている。

#### ⑥リスク評価に対する考え方

- ・酸化チタン大手のテイカ(株)では、ナノスケール二酸化チタンの製造設備を密閉構造に、設備からの粉体の取り出しや出荷のための袋詰めなど粉じんが発生する作業にあたっては、室内換気設備を併用して粉じんを除去している(除去した粉じんは産業廃棄物「汚泥」として廃棄処分)ことから、大気や排水等水を介した環境へのナノスケール二酸化チタンの排出はほとんどないと考えている。また、リスク管理については、既存法令を遵守したばく露防止、環境対策、環境測定を行っており、特にナノマテリアルに特化した作業環境測定のデータを収集、そのデータを解析し、作業環境の改善、環境対策を実施している。
- ・石原産業(株)では、ナノマテリアルを扱う作業に対しては、防塵マスク、ゴーグル等の保護具の着用を義務付け、発塵発生箇所には局所排気装置(バグフィルターを備えた除じん装置)を設けている。
- ・製品供給先に対しては、主要企業は全てSDSにおいて安全性等について記載し、注意を喚起している。具体的には、作業者の保護具、換気・排気等の設備対策等を明記している。また、有害情報についても急性毒性(経口、経皮、吸入)や皮膚刺激性、発がん性等についてのデータを明記している。

## 6)酸化チタン(アナターゼ型)

### ①製品概要

サイズ	1次粒子:6~30nm 2次粒子:200nm~ [比表面積]:10~300m <sup>2</sup> /g														
サブナノ	アナターゼ型の酸化チタンにおいては、1次粒子径で1nm未満の製品は商業化された用途では存在していない。														
形状	粉体、分散体、ゾル、コーティング剤														
計測技術	1次粒子:TEM 2次粒子:動的散乱法、レーザー光散乱法														
物性	<p>&lt;一般物性&gt;</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>結晶系</th> <th>正方晶系</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>ユニットセル体積</td> <td>135.6 Å<sup>3</sup></td> </tr> <tr> <td>比重</td> <td>3.90[g/cm<sup>3</sup>]</td> </tr> <tr> <td>屈折率</td> <td>2.52</td> </tr> <tr> <td>モース硬度</td> <td>5.5~6.0</td> </tr> <tr> <td>誘電率</td> <td>31~48</td> </tr> <tr> <td>融点</td> <td>915±15°Cでルチル型に転移</td> </tr> </tbody> </table>	結晶系	正方晶系	ユニットセル体積	135.6 Å <sup>3</sup>	比重	3.90[g/cm <sup>3</sup> ]	屈折率	2.52	モース硬度	5.5~6.0	誘電率	31~48	融点	915±15°Cでルチル型に転移
結晶系	正方晶系														
ユニットセル体積	135.6 Å <sup>3</sup>														
比重	3.90[g/cm <sup>3</sup> ]														
屈折率	2.52														
モース硬度	5.5~6.0														
誘電率	31~48														
融点	915±15°Cでルチル型に転移														
機能/特性	<ul style="list-style-type: none"> <li>○光活性</li> <li>○高比表面積</li> <li>○透明性</li> </ul>														
製造会社	<p>[国内]</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・テイカ(株)</li> <li>・石原産業(株)</li> <li>・堺化学工場(株)</li> <li>・チタン工業(株)</li> </ul> <p>[海外]</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・Degussa(独)</li> <li>・Sachtleben Chemie GmbH(独)</li> </ul>														

## ②市場規模

<p>発見・歴史</p>	<p>アナターゼ型酸化チタンは、一般的に光触媒としての活性が高いことから、浄化(空気、水等)や抗菌、防汚機能を必要とする分野で使用されている。中でも、光触媒酸化チタンは、日本が開発した技術であり、1990年代から市場が拡大している。</p> <p>国内需要としては、外装材や内装材を中心とした光触媒用途が全体の8割以上を占めている。</p>	
<p>国内市場動向</p>	<p>2011年 (実績)</p>	<p>本調査で対象とするナノサイズのアナターゼ型酸化チタンの2011年の国内の市場規模は、前年比ほぼ横ばいの150トンとなった。需要の8割以上を占める建築用途である外装材(家の外壁材や高速道路の防音壁等)、内装材(壁紙や天井材等)は、住宅や建築着工数に影響されるが、部分的に震災復興需要はあったものの、全体としては、横ばいから微増程度となったことで市場規模に大きな変化は見られなかった。</p>
	<p>2012年 (見込)</p>	<p>2012年は、住宅需要が回復傾向に向かいつつあり、建築向けの需要が伸びたことから、前年比5.3%増の158トンと見込まれる。</p> <p>2013年については、消費税の駆け込み需要や円安による輸出型企業の業績回復、公共事業の拡大などから、建築需要の拡大が見込まれることから、同市場は大きく伸長するものと予想される。</p>
<p>製造方法</p>	<p>アナターゼ型酸化チタンの製造方法は、気相法や液相法が一般的に使われている。</p> <p>気相法では、チタンテトライソプロポキシドを600℃～800℃で処理する方法がある、一方、液相法では、ゾルーゲル法で得られた非晶質酸化チタンを300～600℃の高温で焼成する方法がある。</p>	
<p>用途</p>	<p>アナターゼ型の酸化チタンの用途は、光触媒活性の高さから、防汚機能を目的として建物の外装材として多く利用されており、市場全体に占める外装材用途の割合は約7割を占めている。一方、内装材については、アナターゼ型酸化チタンの抗菌効果やシックハウス対策を目的として使用されているケースが多い。また、空気清浄器のフィルターにも使用されているが、これは、フィルター表面にコーティングすることで清浄効果を得ることを目的としている。</p> <p>その他、抗菌や防汚効果を目的として各種家庭用品として利用されている(トイレ用品、台所用品、衣類・カーテン、その他)</p> <p>衣類等の繊維製品については、光触媒の加工剤を繊維に染み込ませるケースが多く、使用量は繊維質量に対して0.01～30%(用途に応じて)と範囲が広い。光触媒加工した繊維製品については、「社団法人繊維評価技術協議会」が独自のガイドラインに基づき「SEKマーク(光触媒抗菌加工)」として認証している。同協議会のガイドラインでは、安全性についても審査しており、光触媒の加工剤等の安全データの提出を義務付けた上で、所定の試験に合格しなければならない。</p> <p>協議会のガイドラインにおける安全性試験としては、「急性経口毒性試験」、「変異原性試験」、「皮膚刺激性試験」、「皮膚感作性試験」がある。</p>	

### ③主な用途

用途	製品
建築用	外装材 内装材 コーティング製品(ガラス)
道路資材	防音壁、防護柵、道路安全材料、景観材料
消臭・抗菌機能	空気清浄器 消臭・脱臭機 空調機
環境浄化設備	排気設備、排水処理設備
コーティング製品	トイレ用品 台所用品 衣類 カーテン 介護用品
日用品	消臭・除菌スプレー
顔料	塗料・インキ
製紙用	塗工紙
医療器具	カテーテル

※網掛けは実用化されている用途

### ④研究・開発事例

製品名	開発者	概要
抗ウイルス光触媒	NEDO	東京大学と共同で抗菌・抗ウイルス性に優れた可視光応答型光触媒を開発。ナノクラスター化した銅や鉄などの金属を酸化チタン表面に分散担持させたもので、既存の窒素ドープ型酸化チタンに比べて可視光に対する感度が10倍高い。ウイルスや大腸菌に対して効果が得られたため、今後、量産及び製品化を進めていく。
光触媒塗料	笹野電線(株)	これまでの光触媒塗料の課題である、可視光による抗菌機能を高め、臭気成分を吸着する機能を高めた光触媒塗料を開発。二酸化チタンにアパタイトと銀ナノ粒子を組合わせたのが特徴で、蛍光灯程度の光でも強い抗菌力を発揮する。
不織布	宇部興産(株)	同社では、汚染物質を分解する光触媒の働きを2倍に高めた不織布を開発。ケイ素系材料とチタン系材料を糸にして高温にさらし、繊維そのものが酸化チタンに覆われている。これまでの製品に比べOHラジカルの寿命が長いのが特徴で、空気清浄機のフィルターなどに活用できる。

⑤利用事例

製品名	建築用外装材
含有形態	<p><b>外装材表面にコーティングして使用</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・光触媒として用いるアナターゼ型酸化チタンは、粉末、スラリー、ゾル(超微分子分散溶液)であるが、ナノサイズの粒子径では、ゾルとバインダーを含有するコーティング材を塗布することで光触媒機能を付与する。</li> <li>・バインダーは、酸化に強い無機系のバインダーが多く使われる。</li> <li>・外装材については、使用する基材や環境によって求められる機能は異なるものの、光触媒活性や膜強度、透明性の向上が製品メーカー各社によって研究されている。</li> </ul>
1 製品当たりの使用量	<p><b>20.0～70.0%</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・製品への使用量は、用途によって異なる。</li> <li>・一般的に、透明性などが求められない屋外の構造物など光触媒活性の効果を十分得ることを目的とする場合は、70～80%含有させるが、家の外壁材など透明性が求められる場合は、使用量は少なくなる。</li> </ul>
粒子の大きさ	<p><b>10～30nm</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・粒子の大きさとともに、比表面積も重要であり、表面積が小さいと十分な触媒活性が得られないし、逆に、大きすぎると分散性が低下するとされている。</li> </ul>
特色	<ul style="list-style-type: none"> <li>・酸化チタンによる光触媒効果は、光が当たると、酸化力が強い物質が生じ、この強い酸化力によって汚れの原因となる有機物質(油脂分等)を酸化分解反応で分解することで汚れを付きにくくする効果がある。</li> <li>・また、酸化チタンは、親水性が高いため、雨水が汚れの下に入り込んで浮き上がることで汚れが落ちる効果がある。</li> <li>・最近では、紫外線よりも波長の長い光でも触媒効果が発揮できる「可視光応答型光触媒」が開発され、さらに、波長範囲を広げる研究や性能向上の改良が進められている。</li> </ul>

製品名	脱臭機用フィルター								
含有形態	<p><b>水溶液</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>酸化チタンの粉末を一定濃度になるまで純水を加え分散液とし、これに臭いを吸着する吸着剤を混合し、フィルターとなる基材に塗布する。</li> <li>脱臭装置として利用する場合は、光触媒を塗布したフィルターに紫外線光源や送風機構等を備える。</li> </ul> <p>&lt;フィルター用酸化チタンの一例&gt;</p> <table border="1"> <tr> <td>形状</td> <td>粉末</td> </tr> <tr> <td>TiO<sub>2</sub></td> <td>93%</td> </tr> <tr> <td>粒子径</td> <td>9nm</td> </tr> <tr> <td>比表面積</td> <td>270m<sup>2</sup>/g</td> </tr> </table> <p>[堺化学工業製品データ]</p>	形状	粉末	TiO <sub>2</sub>	93%	粒子径	9nm	比表面積	270m <sup>2</sup> /g
形状	粉末								
TiO <sub>2</sub>	93%								
粒子径	9nm								
比表面積	270m <sup>2</sup> /g								
1製品当たりの使用量	<p><b>60～80%</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>フィルターに塗布する光触媒材料に占める酸化チタンの含有量は、光照射の際の脱臭性能から、60～80%が適切とされている。</li> <li>また、吸着剤の使用量は、重量比で20～30%が適切とされる。</li> </ul>								
粒子の大きさ	<p><b>5～10nm</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>使用される酸化チタン粒子の大きさは、5～10nm、光触媒材料の厚みは、200～800 μm。</li> <li>比表面積は200～350m<sup>2</sup>/gが好ましいとされている。</li> </ul>								
特色	<ul style="list-style-type: none"> <li>光触媒を使って空気中の臭気成分を分解するものであり、光触媒を臭いの吸着剤と組み合わせることで、脱臭速度を速めたり、特定のにおいに対する分解速度を向上させたりすることが出来る。</li> <li>こうした、光触媒をフィルターに使った脱臭機や空気清浄機は、アナターゼ型酸化チタン市場の10～20%を占めるものとみられる。</li> </ul>								

#### ⑥リスク評価に対する考え方

- ・アナターゼ型酸化チタンの大手である堺化学工業(株)では、製造ラインは、可能な限り閉鎖系としており、粉塵が発生するか所では、局所排気設備で集塵し、バグフィルターにより粉末のみを回収、可能な限り再利用している。再利用できない分は、事業場で生産する他の全ての材料の残渣と合わせて回収し、自社の管理型廃棄物処分場へ産業廃棄物として処理している。労働者のばく露については、ばく露の可能性のある作業場には局所排気設備を設置し、作業者には防塵マスク、保護衣、保護手袋等を着用させ、ばく露防止の対策をしている。同社では、労働安全衛生法に基づいた、ばく露・排出抑制対策を実施しており、今後については、現在実施している関係法規に基づいた対策を継続しながら、ナノ材料に特化した作業環境等の見直しを行い、改善を加えていくとしている。
- ・販売先への対応は、基本的に SDS による記載や注意喚起となっており、大半のメーカーが対応している。SDS においては、取扱いや保管についての注意点を記述している他、有害情報として、急性毒性として経口、経皮、吸入のデータ、発がん性に関するデータ等も記載している。

7) ナノシリカ

① 製品概要

サイズ	[ヒュームドシリカ] 1次粒子: 5~50nm [高純度コロイダルシリカ] 1次粒子: 15~75nm																																																																
	サブナノ [ヒュームドシリカ] ・ヒュームドシリカは、粒子径が小さい程「強度」や「粘度」が向上すると言われるが、現状では、1nm 未満のヒュームドシリカは、工業用製品としては存在していないようである。 [高純度コロイダルシリカ] ・粒子径については、数ナノレベルは存在するようだが、1nm 未満のサブナノサイズは工業用製品としては存在していないようである。																																																																
形状	[ヒュームドシリカ]: 球状 [高純度コロイダルシリカ]: 球状																																																																
計測技術	SEM																																																																
物性	[ヒュームドシリカ] ■親水性																																																																
	<table border="1"> <thead> <tr> <th>製品</th> <th>比表面積(BET法) m<sup>2</sup>/g</th> <th>乾燥減量 Wt. %</th> <th>pH</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>AEROJIL®90</td> <td>90±15</td> <td>≤1.0</td> <td>3.7-4.7</td> </tr> <tr> <td>AEROJIL®150</td> <td>150±15</td> <td>≤1.5</td> <td>3.7-4.7</td> </tr> <tr> <td>AEROJIL®200</td> <td>200±25</td> <td>≤1.5</td> <td>3.7-4.7</td> </tr> <tr> <td>AEROJIL®300</td> <td>300±30</td> <td>≤1.5</td> <td>3.7-4.7</td> </tr> <tr> <td>AEROJIL®380</td> <td>380±30</td> <td>≤2.0</td> <td>3.7-4.7</td> </tr> </tbody> </table> <p style="text-align: right;">[日本アエロジル製品データより抜粋]</p>	製品	比表面積(BET法) m <sup>2</sup> /g	乾燥減量 Wt. %	pH	AEROJIL®90	90±15	≤1.0	3.7-4.7	AEROJIL®150	150±15	≤1.5	3.7-4.7	AEROJIL®200	200±25	≤1.5	3.7-4.7	AEROJIL®300	300±30	≤1.5	3.7-4.7	AEROJIL®380	380±30	≤2.0	3.7-4.7																																								
	製品	比表面積(BET法) m <sup>2</sup> /g	乾燥減量 Wt. %	pH																																																													
	AEROJIL®90	90±15	≤1.0	3.7-4.7																																																													
AEROJIL®150	150±15	≤1.5	3.7-4.7																																																														
AEROJIL®200	200±25	≤1.5	3.7-4.7																																																														
AEROJIL®300	300±30	≤1.5	3.7-4.7																																																														
AEROJIL®380	380±30	≤2.0	3.7-4.7																																																														
■疎水性																																																																	
<table border="1"> <thead> <tr> <th>製品</th> <th>比表面積(BET法) m<sup>2</sup>/g</th> <th>乾燥減量 Wt. %</th> <th>pH</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>AEROJIL®R972</td> <td>90±15</td> <td>≤1.0</td> <td>3.7-4.7</td> </tr> <tr> <td>AEROJIL®R104</td> <td>130±25</td> <td>≤1.5</td> <td>3.7-4.7</td> </tr> <tr> <td>AEROJIL®R202</td> <td>150±15</td> <td>≤1.5</td> <td>3.7-4.7</td> </tr> <tr> <td>AEROJIL®R805</td> <td>200±25</td> <td>≤1.5</td> <td>3.7-4.7</td> </tr> <tr> <td>AEROJIL®R7200</td> <td>255±25</td> <td>≤1.5</td> <td>3.7-4.7</td> </tr> </tbody> </table> <p style="text-align: right;">[日本アエロジル製品データより抜粋]</p>	製品	比表面積(BET法) m <sup>2</sup> /g	乾燥減量 Wt. %	pH	AEROJIL®R972	90±15	≤1.0	3.7-4.7	AEROJIL®R104	130±25	≤1.5	3.7-4.7	AEROJIL®R202	150±15	≤1.5	3.7-4.7	AEROJIL®R805	200±25	≤1.5	3.7-4.7	AEROJIL®R7200	255±25	≤1.5	3.7-4.7																																									
製品	比表面積(BET法) m <sup>2</sup> /g	乾燥減量 Wt. %	pH																																																														
AEROJIL®R972	90±15	≤1.0	3.7-4.7																																																														
AEROJIL®R104	130±25	≤1.5	3.7-4.7																																																														
AEROJIL®R202	150±15	≤1.5	3.7-4.7																																																														
AEROJIL®R805	200±25	≤1.5	3.7-4.7																																																														
AEROJIL®R7200	255±25	≤1.5	3.7-4.7																																																														
	[高純度コロイダルシリカ]																																																																
	<table border="1"> <thead> <tr> <th colspan="2">項目</th> <th>単位</th> <th>PL-1</th> <th>PL-3</th> <th>PL-7</th> <th>PL-20</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td rowspan="4">一般物性</td> <td>外観</td> <td>—</td> <td>透明性 乳白色</td> <td>透明性 乳白色</td> <td>乳白色</td> <td>乳白色</td> </tr> <tr> <td>比重(20/4℃)</td> <td>—</td> <td>1.07</td> <td>1.12</td> <td>1.14</td> <td>1.12</td> </tr> <tr> <td>pH</td> <td>—</td> <td>7.3</td> <td>7.3</td> <td>7.3</td> <td>7.3</td> </tr> <tr> <td>シリカ濃度</td> <td>%</td> <td>12</td> <td>20</td> <td>23</td> <td>20</td> </tr> <tr> <td rowspan="3">粒子径</td> <td>一次粒子径</td> <td>nm</td> <td>15</td> <td>35</td> <td>75</td> <td>220</td> </tr> <tr> <td>二次粒子径</td> <td>Nm</td> <td>40</td> <td>70</td> <td>125</td> <td>370</td> </tr> <tr> <td>会合度</td> <td>—</td> <td>2.7</td> <td>2.0</td> <td>1.7</td> <td>1.7</td> </tr> <tr> <td rowspan="2">純度</td> <td>アルカリ金属</td> <td>Ppb</td> <td>300 以下</td> <td>300 以下</td> <td>300 以下</td> <td>300 以下</td> </tr> <tr> <td>重金属</td> <td>ppb</td> <td>100 以下</td> <td>100 以下</td> <td>100 以下</td> <td>100 以下</td> </tr> </tbody> </table> <p style="text-align: right;">[扶桑化学工業(株)製品データ]</p>	項目		単位	PL-1	PL-3	PL-7	PL-20	一般物性	外観	—	透明性 乳白色	透明性 乳白色	乳白色	乳白色	比重(20/4℃)	—	1.07	1.12	1.14	1.12	pH	—	7.3	7.3	7.3	7.3	シリカ濃度	%	12	20	23	20	粒子径	一次粒子径	nm	15	35	75	220	二次粒子径	Nm	40	70	125	370	会合度	—	2.7	2.0	1.7	1.7	純度	アルカリ金属	Ppb	300 以下	300 以下	300 以下	300 以下	重金属	ppb	100 以下	100 以下	100 以下	100 以下
項目		単位	PL-1	PL-3	PL-7	PL-20																																																											
一般物性	外観	—	透明性 乳白色	透明性 乳白色	乳白色	乳白色																																																											
	比重(20/4℃)	—	1.07	1.12	1.14	1.12																																																											
	pH	—	7.3	7.3	7.3	7.3																																																											
	シリカ濃度	%	12	20	23	20																																																											
粒子径	一次粒子径	nm	15	35	75	220																																																											
	二次粒子径	Nm	40	70	125	370																																																											
	会合度	—	2.7	2.0	1.7	1.7																																																											
純度	アルカリ金属	Ppb	300 以下	300 以下	300 以下	300 以下																																																											
	重金属	ppb	100 以下	100 以下	100 以下	100 以下																																																											

機能／特性	<p>[ヒュームドシリカ]</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>○液体流動特性</li> <li>○強度向上</li> <li>○高温下での断熱性</li> <li>○増粘性</li> <li>○撥水性</li> <li>○腐食防止性</li> <li>○粉体流動性</li> <li>○耐スクラッチ性</li> </ul> <p>[高純度コロイダルシリカ]</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>○研磨性</li> <li>○安定分散性</li> </ul>
製造会社	<p>[国内]</p> <p>&lt;ヒュームドシリカ&gt;</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・日本アエロジル(株)</li> <li>・(株)トクヤマ</li> <li>・旭化成ワッカーシリコーン(株)</li> </ul> <p>&lt;高純度コロイダルシリカ&gt;</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・扶桑化学工業(株)</li> <li>・多摩化学工業(株)</li> </ul> <p>[海外]</p> <p>&lt;ヒュームドシリカ&gt;</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・Evonik Degussa</li> <li>・Cabot</li> <li>・Wacker Chemie AG</li> </ul> <p>&lt;高純度コロイダルシリカ&gt;</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・Nalco</li> <li>・Slico International</li> </ul>

## ②市場規模

<p>発見・歴史</p>	<p>&lt;ヒュームドシリカ&gt; 1941年エボニックデグサ社が、当時、石油からしか製造できなかった工業用カーボンブラックに代わる白い充填剤の開発を始め、1942年火炎加水分解法を開発、その後、世界初となる超微粒子高熱法シリカの開発に成功、アエロジルのブランド名が世界的に有名である。</p> <p>&lt;高純度コロイダルシリカ&gt; 1925年にJ.G.Vailによって合成され、現在は、ゾルゲル法で製造されたゲル状のシリカ微粒子で、純度は、99.9999%と高いのが特徴である。 製品の純度と研磨性から、半導体用の研磨剤(ウエハ研磨剤、CMPスラリー)を中心とした用途が中心となっている。</p>	
<p>国内市場動向</p>	<p>2011年 (実績)</p>	<p>&lt;ヒュームドシリカ&gt; 2011年の国内市場規模は、前年比約9%減少の17,400トンとなった。2011年は、主力用途のシリコン(ケイ素化合物)製品用途において、自動車関連や家電製品向けを中心に東日本大震災の影響で大きくマイナス、塗料やインキ、化粧品といったその他の用途についても需要が停滞したことが背景となっている。</p> <p>&lt;高純度コロイダルシリカ&gt; 2011年の国内市場規模は、東日本大震災による主力半導体メーカーの被災等の影響から、これまでの拡大基調から一時的に減少、前年比約6%減の1,730トンとなった。</p>
	<p>2012年 (見込)</p>	<p>&lt;ヒュームドシリカ&gt; 2012年は、自動車生産が大きく回復したことを受けて市場規模は回復に向かうが、家電製品は引き続き海外生産や国内需要の低迷から需要減、建築資材向けなども震災特需を除けば大きな動きがなかったことから、前年比約7%増の18,600トンと見込まれる。 2013年は、円安により自動車生産が回復基調、公共投資の拡大による建築向け需要が拡大するものと思われるため、前年比3~5%程度の増加が予想される。</p> <p>&lt;高純度コロイダルシリカ&gt; 同製品は、半導体向け研磨剤としての利用が大半を占めているが、半導体の微細化によりCMP(化学的機械研磨)用スラリー原料向け高性能砥粒として需要が拡大している。 そのため、市場規模は順調に拡大、2012年は、前年比約10%増の1,900トンと見込まれる。また、2013年以降も、年率二桁の増加で推移するものと予想される。</p>
<p>製造方法</p>	<p>&lt;ヒュームドシリカ&gt; 一般的には、四塩化ケイ素(SiCl<sub>4</sub>)を酸水素炎中で燃焼して製造するため「火炎加水分解法」と呼ばれている。</p> <p>&lt;高純度コロイダルシリカ&gt; 金属ケイ素からアルコキンドを合成、その後、ゾルゲル反応を経て濃縮、溶媒に置換した後、ろ過、充填される。</p>	
<p>用途</p>	<p>&lt;ヒュームドシリカ&gt; 同製品の用途は、シリコンエストラマーの補強を目的として、シリコン(ケイ素化合物)製品向けの充填剤用途が市場全体の50%を超えているのが特</p>	

	<p>微である。次いで、FRP用の添加剤や塗料用添加剤など工業用の用途が15～20%存在している。その他の用途としては、強度向上等様々な機能向上を目的として、接着剤やインク、トナー、インクジェット紙用塗工液、また、化粧品などにも利用されている。</p> <p>&lt;高純度コロイダルシリカ&gt;</p> <p>同製品の用途は、半導体の研磨剤としての用途が大半を占めているのが特徴である。具体的には、ウエハ研磨剤とCMPスラリーとなっており、両方で市場の約9割を占めている。その他の用途としては、インクジェット紙向けのコーティング用として利用されている。</p>
--	--

### ③主な用途

#### <ヒュームドシリカ>

用途	製品	
シリコン充填剤	電気製品	各種パッキン類、各種ケーブル類、各種スイッチ類 放熱向け部材
	OA製品	複写機等の定着ロール
	情報機器	携帯電話機用キーパッド
	自動車	プラグブーツ、オイルフィルター、各種パッキン類、 ターボチャージャーホース、マフラーハンガー、パワーケ- ーブル(HEV用)コネクタ
	家庭用品	キッチン用品、電子レンジ用調理器具、育児用品等
	医療器具	チューブ・カテーテル類
	建築関連	シーリング剤、ガスケット剤
	その他	玩具、自動販売機(チューブ)
化粧品・医薬部外品	クリーム、ファンデーション、乳液、制汗剤等	
ウエハ研磨剤	ウエハ研磨剤	
その他	塗料、接着剤、インク、粘着テープ、FRP、インクジェット用紙向け塗工液、複写機トナー	

#### ※実用化されている用途

#### <高純度コロイダルシリカ>

用途	製品
研磨剤	ウエハ研磨、CMPスラリー
塗工液	インクジェット用紙
OA製品	トナー添加剤

#### ※実用化されている用途

④研究・開発事例

製品名	開発者	概要
100nm のシリカ粒子でがん治療	東洋大学 バイオ・ナノエレクトロニクス研究センター／学際・融合科学研究科	同研究は、シリカ粒子表面に 10-20nm の穴を無数に形成、バイオイメージングによりがん細胞を捉える技術やがん細胞を捉える材料を多孔内に収めたハイブリッド粒子により、血流を通じてがん治療を行うもの。今後、海外の大学でモルモットを使った動物実験を通じて、正常細胞に対する安全性などを検証する。
ナノシリカを混ぜた Lib 正極材	東北大学	同開発は、正極材にレアメタルを使わないリチウムイオン電池で、6nm のシリカ粒子を混ぜた材料を固体の電解質として活用することで有機分子が溶け出ないように工夫している。試作は、ボタンサイズで、エネルギー密度が現在の電池の 2 倍、100 回以上の連続充放電にも耐えられる。EV 向けの二次電池として早期実用化を目指す。
DDS に使う微粒子を開発	横浜国立大学	薬物送達システム(DDS)に使う微粒子は、主成分の酸化鉄化合物に表面を非晶質シリカで覆う構造で、微粒子の大きさは 2~30nm。表面に多くの薬品成分を載せ、外から磁場をかけると微粒子が発熱し薬品成分と発熱の両面で効果を発揮するのが特徴。半年後に大学医学部や製薬会社と動物実験の予定。
超高純度コロイダルシリカのナノパウダー	扶桑化学工業(株)	従来の特ナー添加剤に比べ、転写性が大幅に向上させる超高純度コロイダルシリカのナノパウダーを 2008 年頃から開発、最近、国内メーカーに採用された。

⑤利用事例

製品名	シリコーンゴム製品
含有形態	<b>シリコーンゴムコンパウンド</b> ・シリコーンゴムに混合機や分散装置を使ってヒュームドシリカを添加・混合・分散させる。
1 製品当たりの使用量	<b>3～30%</b> ・1製品当たりの使用量は、用途に応じて求められる特性や性能により異なる。使用量が適切でないと成型時に十分な機械的特性等が得られない場合がある。
粒子の大きさ	<b>10～100nm</b> ・ヒュームドシリカを加えることによってシリコーンゴム製品の特性が変化するが、合わせて、比表面積による影響も大きい。製品や求められる特性によって最適な比表面積を選択するが、一般的には 100～400 m <sup>2</sup> /g が多いとされる。
特色	・ナノシリカは、シリコーンゴムの強度を向上させるだけではなく、耐熱性や対候性・耐薬品性向上、電気絶縁性付与、熱伝導性、難燃性、導電性等様々な特性を向上させることが可能である。
応用製品例	<ul style="list-style-type: none"> <li>◆電気製品 各種パッキン類、各種ケーブル類、各種スイッチ類、放熱向け部材</li> <li>◆OA製品 複写機等の定着ロール</li> <li>◆情報機器 携帯電話機用キーパッド</li> <li>◆自動車 プラグブーツ、オイルフィルター、各種パッキン類、ターボチャージャーホース、マフラーハンガー、パワーケーブル(HEV用)コネクタ</li> <li>◆家庭用品 キッチン用品、電子レンジ用調理器具、育児用品等</li> <li>◆医療器具 チューブ・カテーテル類</li> <li>◆建築関連 シーリング剤、ガスケット剤</li> <li>◆その他 玩具、自動販売機(チューブ)</li> </ul>

製品名	シリコン研磨用CMPスラリー
含有形態	<b>水溶液</b> ・ベースとなる水に「高純度コロイダルシリカ」を分散させている。
1 製品当たりの使用量	<b>0.1～10.0%</b> ・CMP スラリーの濃度は、研磨速度と経済性を重視して選定されている。0.1%以下では、研磨速度が低下する傾向があり、10%を超えると経済性が損なわれる可能性がある。
粒子の大きさ	<b>5～100nm</b> ・砥粒の平均粒度は、小さすぎると研磨速度が低下し、逆に、大きすぎると被研磨面の研磨傷の数が増え、半導体の歩留まりや信頼性が低下するため、適切な粒径を選定するのが重要である。 ・一般的には、15～50nm が適切とされている。
特色	・半導体素子の微細化により、被研磨面の平坦性に対する要求が年々厳しくなっていることから、CMP スラリーに対しては、より優れた段差解消性やオーバー研磨耐性、残膜厚制御性の向上が求められている。 ・研磨剤メーカーのこうした要求により、高純度コロイダルシリカメーカーもより微細化に対応した製品の開発を進めている。

製品名	半導体ウエハ研磨剤(エッジ研磨)
含有形態	<b>水溶液</b> ・水系溶媒に「ヒュームドシリカ」を分散
1 製品当たりの使用量	<b>5～50%</b> ・使用量については、研磨対象物が金属か酸化ケイ素かによって異なる。 ・使用量を最適に設定することで研磨速度や研磨品質を調整する。
粒子の大きさ	<b>10～50nm</b> ・砥粒の平均粒度は、小さすぎると研磨速度が低下し、逆に、大きすぎると被研磨面の研磨傷の数が増え、半導体の歩留まりや信頼性が低下するため、適切な粒径を選定するのが重要である。
特色	・ウエハのエッジ部は、半導体が切り離されるまで搬送時の支えになるが、エッジの形状が不規則になると搬送装置との接触によって微細破壊が起こり、微粒子の発生等により後工程で大きなトラブルの要因になるため、研磨が必要となる。

#### ⑥リスク評価に対する考え方

- ・ヒュームドシリカの大手である日本アエロジル(株)では、ばく露等のリスク管理対策として、粉塵マスク(DS2:厚生労働省国家検定規格)、一般保護手袋、一般保護眼鏡を着用している。また、発じん場所では集塵機(局所排気装置)やドラフトを使用、製造設備は密閉系であり、粉じん則に該当しないがそれに準じた抑制対策を図っている。
- ・トクヤマ(株)では、ばく露対策として、シリカの製造設備については、基本的に密閉構造としており、

粉塵の発生が考えられる包装作業においては、通常の粉塵対策(局所排気装置設置・作業員の防塵マスク着用・防塵マスク着用義務付けエリア設定)を徹底している。また、回収された粉塵は、産業廃棄物として社内にて再利用しており、外部には出さない形としている。

- ・製品供給先に対しては、主要メーカーにおいては、SDS において取扱い上の注意を明記しており、作業者のマスクや作業衣、ゴーグルといった対策をはじめ、局所排気などについて記載している。有害情報については、ラットを使った急性毒性や発がん性等についての情報を記載している。

8)プラチナ(白金)

①製品概要

<p>サイズ</p>	<p>1～50nm 触媒用は、白金塩溶液を使って酸化粒子に担持させる排ガス浄化用触媒として使用する。 白金ナノコロイドは、保護剤としてポリビニルピロリドンやポリアクリル酸を使ったり、クエン酸で表面が修飾したりする。</p>																																			
<p>サブナノ</p>	<p>触媒用や磁性材料用では、数 nm サイズが中心に使われるが、化粧品等に使われる白金ナノコロイド液では、より粒径が小さく分散状態が安定している製品として 1nm 以下のサイズが使われているケースがある。</p>																																			
<p>形状</p>	<p>球形、多面体(分散液、コロイド状) 本調査で対象とするプラチナナノ粒子は、分散液、白金ナノコロイド溶液として製造されている。</p>																																			
<p>計測技術</p>	<p>TEM、SEM</p>																																			
<p>物性</p>	<p>[プラチナナノ粒子製品]</p> <table border="1" data-bbox="496 898 911 1189"> <thead> <tr> <th>項目</th> <th>単位</th> <th>品番 (685453)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>直径</td> <td>nm</td> <td>50</td> </tr> <tr> <td>低効率</td> <td><math>\mu\Omega</math></td> <td>10.6</td> </tr> <tr> <td>比表面積</td> <td><math>m^2/g</math></td> <td>98.0</td> </tr> <tr> <td>bp</td> <td><math>^{\circ}C</math></td> <td>3827</td> </tr> <tr> <td>mp</td> <td><math>^{\circ}C</math></td> <td>1772</td> </tr> <tr> <td>濃度</td> <td><math>g/m^3</math></td> <td>21.45</td> </tr> </tbody> </table> <p>[Sigma-Ardrich 製品データ]</p> <table border="1" data-bbox="480 1234 1066 1368"> <thead> <tr> <th>項目</th> <th>単位</th> <th>WRPt-40NM</th> <th>WRPt-20NM</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>粒子径</td> <td>Nm</td> <td>40</td> <td>20</td> </tr> <tr> <td>形状</td> <td>—</td> <td>—</td> <td>sphere chain</td> </tr> </tbody> </table> <p>[(株)ワインレッドケミカル製品データより]</p>			項目	単位	品番 (685453)	直径	nm	50	低効率	$\mu\Omega$	10.6	比表面積	$m^2/g$	98.0	bp	$^{\circ}C$	3827	mp	$^{\circ}C$	1772	濃度	$g/m^3$	21.45	項目	単位	WRPt-40NM	WRPt-20NM	粒子径	Nm	40	20	形状	—	—	sphere chain
項目	単位	品番 (685453)																																		
直径	nm	50																																		
低効率	$\mu\Omega$	10.6																																		
比表面積	$m^2/g$	98.0																																		
bp	$^{\circ}C$	3827																																		
mp	$^{\circ}C$	1772																																		
濃度	$g/m^3$	21.45																																		
項目	単位	WRPt-40NM	WRPt-20NM																																	
粒子径	Nm	40	20																																	
形状	—	—	sphere chain																																	
<p>機能／特性</p>	<p>○触媒機能 ○導電性 ○抗原抗体反応 ○抗菌性 ○抗酸化作用</p>																																			
<p>製造会社</p>	<p>[国内] ・田中貴金属工業(株) ・相田化学工業(株) ・アイノベックス(株) ・(株)バイオフェイス ・(株)ワインレッドケミカル [海外] ・Particular GmbH ・US Research Nanomaterials</p>																																			

## ②市場規模

発見・歴史	<p>プラチナ(白金)は、化学的には非常に安定しており、白い光沢をもつ金属として長年装飾品として利用されてきた。産業用としての利用は、プラチナの持つ触媒機能により自動車排ガス処理用の触媒としての利用が代表的である。本調査で対象となるナノサイズの分散液あるいはコロイド状のナノサイズのプラチナは、排ガス触媒用をはじめとして、HDD の磁性膜や導電ペースト材料といったエレクトロニクス分野の需要が中心となっている。また、白金ナノコロイドは、1998 年頃から市場に登場、高い抗酸化作用があるとされることから、化粧品に使われる他、抗菌性を付与した繊維製品や日用品等が製品化されている。</p>	
国内市場動向	2011 年 (実績)	<p>ナノサイズプラチナの 2011 年の国内市場は、概ね 70~80Kg と推定される。これまで需要の大きかったエレクトロニクス用途は、業界の低迷によって伸び悩んでいるものの、排ガス触媒用では、一定の需要を確保している。また、白金ナノコロイドを使った化粧品や繊維製品を中心に多様な製品に応用されている。</p>
	2012 年 (見込)	<p>2012 年度の国内市場規模は、自動車の需要が回復したことによる排ガス触媒作用や白金ナノコロイドを使った抗菌・消臭製品や化粧品などの需要が増加したことから、前年を 5%程度上回るものと見込まれる。</p> <p>ナノサイズのプラチナは、燃料電池や光触媒、光学材料、バイオ関連等様々な分野で研究開発が進められていることから、2013 年以降についても安定した需要を確保していくものと推察される。</p>
製造方法	<p>○プラチナナノ分散液 プラチナナノ粒子の製造方法は、白金と界面活性剤、溶媒からなる水溶液に還元剤を添加することで合成する方法や塩化白金酸水溶液に安定化ポリマーを添加することにより、ポリマーと結合させることで白金ナノ粒子を成長させる方法等がある。</p> <p>○白金ナノコロイド 白金ナノコロイドは、白金を溶解させた白金塩を溶液中で還元し、白金粒子を得る方法が一般的であるが、還元条件や還元剤、保護剤などの種類や精製の工程等によって、性質や用途が異なる。</p>	
用途	<p>ナノサイズのプラチナの用途は、排ガス用触媒や HDD の構成材料、導電ペースト材料において実用化されており、近年では、燃料電池の電極材やバイオセンサといった用途も研究されている。一方、白金ナノコロイドは、抗酸化能力や抗菌機能から化粧品や繊維製品、日用品等に利用されている。</p>	

### ③主な用途

用途	製品
自動車	排ガス浄化用触媒
エレクトロニクス	HDD 磁性層 導電ペースト(積層セラミックコンデンサ、圧電部品等) 燃料電池用電極
医療・医薬品	イムノクロマトグラフィー 抗腫瘍剤(プラチナ複合体)
化粧品・日用品	基礎化粧品(乳液、化粧水、クリーム、美容液、パック等) 洗顔石鹸、洗顔フォーム シャンプー、ヘアトリートメント 歯ブラシ、消臭スプレー
繊維製品	マスク、寝具、衣類(下着類、靴下、作業着、Tシャツ等)
その他	CD・DVD用スプレー 炊飯器(内釜コーティング)

※実用化されている用途

### ④研究・開発事例

製品名	開発者	概要
夜でも作用する光触媒	東京大学	エネルギーを貯蔵する作用のある「水酸化ニッケル」を使ったもので、酸化タングステンにプラチナの微粒子を混ぜた触媒に、水酸化ニッケルを付着させたもの。
固体高分子燃料電池用カソード触媒の開発	大阪府立大学	固体高分子燃料電池の触媒に使われるプラチナをナノ粒子化し、本来持つ触媒活性を落とさずにプラチナの使用量を減らすため、単分散プラチナナノ粒子触媒を開発。

⑤利用事例

製品名	排ガス用触媒
含有形態	<b>溶液</b> ・アルミナ等の無機酸化物やアルカリ土類金属酸化物の粉末を水等の溶液でスラリー化し、白金塩溶液を添加した後、乾燥、焼成工程を経て白金を担持させ、排ガス浄化用触媒とする。
1製品当たりの使用量	<b>0.1~5%</b> ・排ガス浄化用触媒における白金の含有量は、0.1%~5%の範囲が好ましいとされる。 ・含有量が少ないと十分な触媒活性が得られず、多すぎると触媒の寿命が低下するとされる。
粒子の大きさ	<b>5nm~50nm</b> ・排ガス用触媒においては、粒子の大きさによって触媒活性が異なるとされる。
特色	・排ガス用の触媒は、従来からアルミナ等の無機酸化物に白金等の貴金属を担持させることで、還元反応や一酸化炭素及び炭化水素の酸化反応を促進する役割を担っている。 ・自動車業界における排ガス規制の強化やアイドリングストップ機構といった新たな燃費向上メカニズムの採用に伴って、排ガス用触媒の性能向上が図られている。

製品名	化粧水
含有形態	<b>分散液</b> ・白金ナノコロイド液を他の化粧品成分と混ぜる。
1製品当たりの使用量	<b>10%(白金濃度 1mmol/L の水溶液)</b> ・白金濃度と調整する量については、白金ナノコロイドの持つ抗酸化機能を発揮できる最適用量が必要であり、少なすぎると酸素除去効果が薄く、多すぎても効果が上がらずコスト高になる。
粒子の大きさ	<b>1~5nm</b> ・平均粒径は、1~5nm が好ましいとされる。 ・この範囲を大きく外れると、体内に取り込まれたときに、十分な活性酸素除去機能が発揮されない。
特色	・白金ナノコロイドを使った化粧品メーカーでは、白金ナノコロイドの抗酸化機能により、老化につながる体内の主要な活性酸素を除去する作用があるとの宣伝文句や保湿効果等を訴求した宣伝文句がみられる。 [化粧品メーカーのHP等より抜粋した宣伝文句] ◇「保湿成分として配合」(ロート製薬:Obaji プラチナイズドシリーズ) ◇「肌表面の水分子を電氣的にひきつけるマイナス電位を持つ」(DHC) ◇「紫外線によって発生した活性酸素を除去し続けます」(株ナノイー)

#### ⑥リスク評価に対する考え方

- ・ナノサイズのプラチナ粒子の製造は、企業により様々な方法で行っているが、概ね、作業員等製造現場においては、国の指針に沿ったばく露等の対策をとっている。
- ・最終製品に加工する企業に対しては、最終消費者への安全性を踏まえて、各企業が自社あるいは、研究機関等による安全性試験の結果を提供している。（当該物質の代表的企業である田中貴金属工業(株)では、販売先から求められれば、SDS を提供し、取扱い情報や有害情報等を提供している）
- ・白金ナノコロイドについては、原料メーカーが、独自で実施した試験や研究機関に委託した試験結果、各種論文等を用いて安全性等に対する情報を提供するケースがみられる。

9)金

①製品概要

サイズ	5～100nm																																													
サブナノ	金ナノ粒子の場合は、1nm 未満のサイズについては、市場には出ておらず、研究室レベルにとどまっている。																																													
形状	粉体、コロイド状 金ナノ粒子は、そのままでは、簡単に凝集してしまうことから、分散剤等によりコロイド状にしたり、表面を様々な物質で保護や修飾したりすることで粒子径や機能等を制御している。																																													
計測技術	TEM、SEM																																													
物性	<p>[金ナノ粒子]</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th rowspan="2">項目</th> <th rowspan="2">単位</th> <th colspan="5">品番 No</th> </tr> <tr> <th>(741949)</th> <th>(741965)</th> <th>(741965)</th> <th>(742007)</th> <th>(742031)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>直径</td> <td>nm</td> <td>5</td> <td>10</td> <td>20</td> <td>50</td> <td>100</td> </tr> <tr> <td>粒子数</td> <td>/ml</td> <td><math>5.47 \times 10^{13}</math></td> <td><math>5.98 \times 10^{12}</math></td> <td><math>6.54 \times 10^{11}</math></td> <td><math>3.51 \times 10^{10}</math></td> <td><math>3.84 \times 10^9</math></td> </tr> <tr> <td>Peak SPR Wavelength</td> <td>nm</td> <td>515-520</td> <td>515-520</td> <td>524</td> <td>535</td> <td>572</td> </tr> <tr> <td>モル吸光係数</td> <td><math>M^{-1} cm^{-1}</math></td> <td><math>1.10 \times 10^7</math></td> <td><math>1.01 \times 10^8</math></td> <td><math>9.21 \times 10^8</math></td> <td><math>1.72 \times 10^{10}</math></td> <td><math>1.57 \times 10^{11}</math></td> </tr> </tbody> </table> <p>[Sigma-Ardich 製品データより抜粋]</p>						項目	単位	品番 No					(741949)	(741965)	(741965)	(742007)	(742031)	直径	nm	5	10	20	50	100	粒子数	/ml	$5.47 \times 10^{13}$	$5.98 \times 10^{12}$	$6.54 \times 10^{11}$	$3.51 \times 10^{10}$	$3.84 \times 10^9$	Peak SPR Wavelength	nm	515-520	515-520	524	535	572	モル吸光係数	$M^{-1} cm^{-1}$	$1.10 \times 10^7$	$1.01 \times 10^8$	$9.21 \times 10^8$	$1.72 \times 10^{10}$	$1.57 \times 10^{11}$
項目	単位	品番 No																																												
		(741949)	(741965)	(741965)	(742007)	(742031)																																								
直径	nm	5	10	20	50	100																																								
粒子数	/ml	$5.47 \times 10^{13}$	$5.98 \times 10^{12}$	$6.54 \times 10^{11}$	$3.51 \times 10^{10}$	$3.84 \times 10^9$																																								
Peak SPR Wavelength	nm	515-520	515-520	524	535	572																																								
モル吸光係数	$M^{-1} cm^{-1}$	$1.10 \times 10^7$	$1.01 \times 10^8$	$9.21 \times 10^8$	$1.72 \times 10^{10}$	$1.57 \times 10^{11}$																																								
機能／特性	<ul style="list-style-type: none"> <li>○光学特性(プラズモン共鳴)</li> <li>○導電性</li> <li>○体積当たりの表面積が大きい</li> <li>○光錯乱性</li> <li>○生体親和性</li> <li>○触媒特性</li> </ul>																																													
製造会社	<p>[国内]</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・田中貴金属工業(株)</li> <li>・バンドー化学(株)</li> <li>・浜松ナノテクノロジー(株)</li> <li>・ワインレッドケミカル(株)</li> <li>・(株)スティックスバイオテック</li> </ul> <p>[海外]</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・Cytodiagnosics 社</li> <li>・Nanocs 社</li> <li>・Nanopartz 社</li> </ul>																																													

## ②市場規模

発見・歴史	<p>金は有史以来、宝飾品等を中心に利用されている。金ナノ粒子については、ステンドグラスの赤色を出すために 16 世紀頃から使われてきたが、原理が発見されたのは 1850 年である。</p> <p>その後、金は、エレクトロニクス産業の発展に伴い、金の優れた導電性によって半導体や電子部品等様々なエレクトロニクス製品に利用されるようになるが、2000 年代に入り、ナノサイエンスの研究が活発になると、金や銀をはじめとする金属ナノ粒子の研究が国内外で活発化した。</p> <p>最近では、エレクトロニクス関連用途だけでなく、DDS や診断等医療関連用途での実用化が進められている。</p>	
国内市場動向	2011 年 (実績)	<p>2011 年の国内市場規模は、約 400Kg と推定される。</p> <p>用途の多くを占めるイムノクロマト用において、インフルエンザ診断薬の需要が高まったことから金ナノ粒子の需要が高まっている。一方、電子回路描画用のインクや電子部品回路用ペーストは、エレクトロニクス産業向けが思うように伸びなかったことから横ばいで推移した模様である。</p>
	2012 年 (見込)	<p>2012 年度の国内市場規模は、前年比 5% 増の 420 kg と見込まれる。2013 年以降は、診断薬用微粒子において様々なウイルスへの対応が広がると予想されることから、需要は堅調に拡大するものと推定される。</p> <p>エレクトロニクス用途においても、金ナノ粒子を使った直接描画が本格的に実用化していくことで需要拡大が望まれる。</p>
製造方法	<p>金ナノ粒子の製造には、一般的に、粉碎等の物理的な製造方法と化学反応(還元)によって粒子を合成する方法がある。</p> <p>○粉碎法 粉碎法には、機械的粉碎(遊星ボールミルなど)、蒸発(真空、気相)、レーザーアブレーション、噴霧(アトマイズ法)などがある。</p> <p>○化学法 化学法は、液中で金属塩を還元して合成する還元法や金属塩または金属錯体を熱分解する熱分解法が一般的である。還元法は、一般的に保護剤の設計や添加量によって粒子径を制御しやすいと言われている。</p>	
用途	<p>金ナノ粒子は、イムノクロマトグラフィー用の微粒子として、医療検査用途や印刷用インク等導電材料としてエレクトロニクス分野において利用されており、概ね金ナノ粒子市場の 8 割程度を占めるとみられる。また、金ナノ粒子の持つ、低温でも活性が高いといった化学反応を利用して触媒としても利用されている。</p> <p>最近では、金ナノ粒子の持つ光学特性を利用してバイオイメージングや各種センサなどへの研究が進められている。</p>	

### ③主な用途

用途	製品
医療検査用	妊娠検査薬 イムノクロマトグラフィー用(インフルエンザ、ノロウイルス等) エックス線解析用標識
エレクトロニクス	印刷用インク(回路や電極の描画用) 電子部品回路用ペースト(ハイブリッド IC、センサ、積層セラミック、 パネルディスプレイ等) トランジスタ 偏光素子 光電交換素子 燃料電池
触媒	金触媒
塗料	トップコート材
治療関連	治療用薬物送達(DDS) 温熱療法 癌診断
センサ	比色センサ
	バイオセンサ 近赤外線センサ

※網掛けは実用化されている用途

### ④研究・開発事例

製品名	開発者	概要
HIV の検出	スティックスバ イオテック(株)	唾液からエイズウイルス(HIV)を検出する手法を開発。唾液 10 ミリリットルにウイルス1粒子という低濃度で検出できるのが特徴。HIV と結合性の強い糖鎖を 20nm の金ナノ粒子に固定化した「糖鎖固定化金ナノ粒子」を唾液と混合した後、遠心分離機を使って分離する。
化学触媒	物質・材料研 究機構	生体で触媒として作用する化学触媒を開発。金ナノ粒子の表面を鎖状の分子で覆い、酵素が物質を取り込む方法と同様の機構を再現することで活性を上げている。(金ナノ粒子の大きさは 10nm)

⑤利用事例

製品名	塗装材料
含有形態	<b>ペースト状</b> ・表面に光沢と平滑を与えるトップコート塗装において、トップコート材に金ナノ粒子のペーストを混ぜて使用する。
1 製品当たりの使用量	<b>1～数%</b> ・トップコート材に、数%程度混ぜることで、見る角度によって色相、彩度、明度に変化するカラープロップ性が顕著にみられ、ベースの光沢感を損なうことなく透明性や高彩度が実現できる。
粒子の大きさ	<b>10～40nm</b> ・粒子が大きすぎると、光散乱強度が変化し、拡散反射で思うような特性が出なくなることがある。 ・10～40nm 程度の場合、拡散反射が低下し、より透明度が高く、クリアな塗装が実現できるとされる。また、粒径によって赤から紫までの発色を変化させることができる。
特色	・従来からの有機顔料や無機顔料に比べて、金ナノ粒子を色材に使うことで、表面プラズモン共鳴効果によって鮮やかな色調を得ることができる。 ・金ナノ粒子は、粒子径が通常の顔料より小さいため、染料並みの彩度や透明性、無機顔料以上の耐久性を併せ持った色材として機能することが期待されている。

製品名	バイオセンサチップ(血糖値のチェック用)
含有形態	<b>分散液</b> ・分散液中に、金ナノ粒子を分散させている。
1 製品当たりの使用量	<b>0.2～0.3 μg/μl(分散液中)</b> ・使用量によって電流値が上昇するが、ある一定量以降は、電流値が一定になってしまう。また、0.3 μg/μl を超えると、凝集が起こりやすくなるため、安定した電流値を得るための最小限の金ナノ粒子の使用量として0.2～0.3 μg/μl が適切である。
粒子の大きさ	<b>2～30nm</b> ・2～30nm が最も触媒活性が高いとされ、酵素反応により発生する電流信号の増幅がより効果的とされる。
特色	・糖尿病患者において、自身の血糖値を日常的に監視するために、血液サンプルとバイオセンサチップを使った計測を行っているが、金ナノの高表面積や高導電性、酵素活性の触媒機能等を利用することで、従来の製品よりも、より少量の試料(血液)で済む。

#### ⑥リスク評価に対する考え方

- ・金ナノ粒子の製造については、主要企業では、厚生労働省の通知に基づいて、作業者のばく露対策や排気装置の設置といった対応を行っている。
- ・ただし、金については、素材自体は安全であるという認識が高く、しかも、ナノサイズにおける毒性の試験データがないことから、販売先となる製品企業に対しては、SDS において「データなし」と記載、金ナノ粒子の取扱や保管上の注意等を喚起するにとどまっているケースが多い。
- ・特に、体外診断薬として使う場合は、ナノマテリアルを体内に入れる(触れる)訳ではないので、体内毒性等についてはあまり意識していない。

10)ナノ銀

①製品概要

サイズ	1~100nm ◆銀ナノペーストに使用されるナノ銀は1~10nmが中心 ◆抗菌用の銀粒子は、数nm~200μmまで幅広い																																																															
	サブナノ 消臭・抗菌用として利用されるナノ銀コロイドには1nm以下の粒子を使ったものもある。																																																															
形状	粉体、ペースト、コロイド水溶液																																																															
計測技術	TEM、SEM																																																															
物性	<p>[銀粉]</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>項目</th> <th>単位</th> <th>乾粉-1</th> <th>乾粉-2</th> <th>銀粉-1</th> <th>銀粉-2</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>粒径</td> <td>nm</td> <td>20</td> <td>60</td> <td>100</td> <td>300</td> </tr> <tr> <td>比表面積</td> <td>m<sup>2</sup>/g</td> <td>15-20</td> <td>5-8</td> <td>3-6</td> <td>1-2</td> </tr> <tr> <td>TPA密度</td> <td>g/ml</td> <td>2-4</td> <td>2-4</td> <td>2-4</td> <td>1-3</td> </tr> <tr> <td>Ag含有量</td> <td>Wt%</td> <td>≥95</td> <td>98</td> <td>99</td> <td>99</td> </tr> </tbody> </table> <p>[DOWA エレクトロニクス(株)製品データ]</p> <p>[銀ナノ分散水溶液]</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th rowspan="2">項目</th> <th rowspan="2">単位</th> <th colspan="5">品番</th> </tr> <tr> <th>730785</th> <th>730793</th> <th>730807</th> <th>730815</th> <th>730777</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>直径</td> <td>nm</td> <td>10</td> <td>20</td> <td>40</td> <td>60</td> <td>100</td> </tr> <tr> <td>濃度</td> <td>Mg/ml</td> <td>0.02</td> <td>0.02</td> <td>0.02</td> <td>0.02</td> <td>0.02</td> </tr> <tr> <td>粒子数</td> <td>/ml</td> <td>4.5 × 10<sup>11</sup></td> <td>3.6 × 10<sup>12</sup></td> <td>5.7 × 10<sup>10</sup></td> <td>1.7 × 10<sup>10</sup></td> <td>3.6 × 10<sup>9</sup></td> </tr> </tbody> </table> <p>[Sigma-Aldrich 製品データ]</p>	項目	単位	乾粉-1	乾粉-2	銀粉-1	銀粉-2	粒径	nm	20	60	100	300	比表面積	m <sup>2</sup> /g	15-20	5-8	3-6	1-2	TPA密度	g/ml	2-4	2-4	2-4	1-3	Ag含有量	Wt%	≥95	98	99	99	項目	単位	品番					730785	730793	730807	730815	730777	直径	nm	10	20	40	60	100	濃度	Mg/ml	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	粒子数	/ml	4.5 × 10 <sup>11</sup>	3.6 × 10 <sup>12</sup>	5.7 × 10 <sup>10</sup>	1.7 × 10 <sup>10</sup>	3.6 × 10 <sup>9</sup>
	項目	単位	乾粉-1	乾粉-2	銀粉-1	銀粉-2																																																										
粒径	nm	20	60	100	300																																																											
比表面積	m <sup>2</sup> /g	15-20	5-8	3-6	1-2																																																											
TPA密度	g/ml	2-4	2-4	2-4	1-3																																																											
Ag含有量	Wt%	≥95	98	99	99																																																											
項目	単位	品番																																																														
		730785	730793	730807	730815	730777																																																										
直径	nm	10	20	40	60	100																																																										
濃度	Mg/ml	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02																																																										
粒子数	/ml	4.5 × 10 <sup>11</sup>	3.6 × 10 <sup>12</sup>	5.7 × 10 <sup>10</sup>	1.7 × 10 <sup>10</sup>	3.6 × 10 <sup>9</sup>																																																										
機能／特性	<p>○導電性</p> <p>○抗菌性</p> <p>○光学特性</p>																																																															
製造会社	<p>[国内]</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・DOWA エレクトロニクス(株)</li> <li>・日本イオン(株)</li> <li>・シルバーソルテック(株)</li> <li>・三菱マテリアル電子化成(株)</li> <li>・(株)アルバック(ナノ銀インク)</li> <li>・DIC(株)(ナノ銀インク)</li> </ul> <p>[海外]</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・Sigma-Aldrich</li> <li>・Nanopoly</li> <li>・PChem Associates</li> <li>・インテック(韓)</li> </ul>																																																															

## ②市場規模

<p>発見・歴史</p>	<p>銀粉は、古くは顔料として用いられてきたが、近年では、エレクトロニクス産業の発展に伴って、銀の持つ導電性を利用するため、実装関連やプリント基板やリードフレームといった電極向けに利用されている。さらに、本調査の対象となるナノサイズの銀については、銀ナノペーストとして、主にエレクトロニクス部品用に利用されている。</p> <p>最近では、有機トランジスタ電極や透明電極、各種電子デバイスの導電回路形成用途としての銀ナノインクが本格的に事業化され始めている。</p>	
<p>国内市場動向</p>	<p>2011年 (実績)</p>	<p>ナノ銀の2011年の国内市場規模は、前年比50%増の4.8トンとなった。ナノ銀は、銀ナノペーストとして市場を拡大してきたが、加えて、銀ナノインクとして導電性フィルムや回路印刷等の利用が本格的に立ち上がり始めたことから、市場規模が急速に拡大している。</p>
	<p>2012年 (見込)</p>	<p>2012年の市場規模は、前年比ほぼ2倍の9.5トンと見込まれ、従来のエレクトロニクス関連での用途拡大に加え、建築用フィルムや高機能インクジェット印刷など一般印刷用途等へも広がっている。2013年以降も用途拡大に伴って市場が大きく拡大していくものと予想される。</p>
<p>製造方法</p>	<p>ナノ銀を製造する方法は、気相法と液相法が知られており、気相法ではガス中での蒸着法、液相法は、水相で銀イオンを還元する方法や溶媒やアルコール中でハロゲン化銀に還元剤を用いて還元する方法が一般的となっている。</p>	
<p>用途</p>	<p>ナノ銀の用途は、エレクトロニクス用銀ナノペーストとして部品用の配線や接点材料として8割程度が利用されている。しかし、最近では、ナノ銀粒子の表面効果によって、低い焼成温度で高い導電性が得られることから樹脂基板向けの電極や配線、透明電極、デバイス用導電回路形成用途等で本格的な市場が立ち上がりつつある。また、紙やPETなど耐熱性の低い基材にも直接印刷が可能となることから、インクジェットやスクリーン印刷といった一般的な印刷用途においても新たな需要が期待されている。この他、ナノ銀の抗菌や消臭機能を利用した用途開発も進んでおり、生活用品や衣類等を中心に製品化が行われている。ただし、抗菌・消臭用途では、製品に含まれる濃度が非常に低いことから、ナノ銀全体に占める構成比は微量である。</p>	

### ③主な用途

用途	製品
ナノ銀ペースト	回路基板として、タッチパネル、LED、液晶カラーフィルター等各種電気・電子部品
ナノ銀インク	プリンタブルエレクトロニクス材料として RFID アンテナなど導電回路形成用途
ナノ銀ワイヤー	透明導電フィルム、導電回路形成用途
抗菌／消臭	衣料品(タオル、靴下、下着、帽子、手袋、寝具、各種衣料品等) キッチン用品(フキン、まな板、ゴム手袋、たわし) トイレタリー用品(歯ブラシ、シャンプー、リンス、便座シート)
コンパウンド(樹脂成型品)	携帯電話機、ノートパソコン、浄水器、冷蔵庫、エアクリーナ、エアコン、掃除機、洗濯機、保存容器等
建築用品	水タンク、内装・外装用塗量・ペイント、タイル、壁紙、人造大理石、床締め切り剤、浴槽、シリコンコーキング、セメント

※実用化されている用途

### ④研究・開発事例

製品名	開発者	概要
銀ナノインクを使った RFID	DOWA エレクトロニクス(株)	同社では、プリンタブルエレクトロニクス材料として期待されている「銀ナノインク」を使って、紙や PET フィルムに直接回路を印刷する。既に、紙基材に回路を描画した UHF 帯の RFID アンテナについては、既に本格生産を行っている。
遮熱用近赤外線反射フィルム	富士フィルム(株)	同社では、リンテック(株)との共同開発により、高い透明性を維持しながら暑さを感じる波長だけをカットできる近赤外線反射フィルムを開発した。120nm の銀ナノ平板粒子を均一にコーティングしたもので既に量産を開始している。
透明導電フィルム	信越ポリマー(株)	同社で開発した透明導電フィルムは、米国ケンブリオステクノロジーズの銀ナノワイヤーインキ技術を使ったタッチパネル用の導電フィルムであり、従来の ITO を電極材としたパネルに比べて、低抵抗性、フレキシブル性、透明性に優れている。既に、韓国で量産を開始している。
太陽光で発電する「紙」	大阪大学	大阪大学産業科学研究所では、木材から取り出したセルロースナノファイバーを利用して、表面に銀ナノワイヤーで導電膜と有機太陽電池素子を印刷した発電する「紙」を開発した。銀ナノワイヤーは 100nm で、光電変換効率は 3%。

⑤利用事例

製品名	インクジェットプリンター用ナノ銀インク
含有形態	<b>液体</b> ・ナノ銀に加え、高分子化合物の分散体、溶剤としてアルコール、水等を含有する液体。
1 製品当たりの使用量	<b>60～70%</b> ・ナノ銀の含有量については、一般的に60～70%とされるが、少なすぎると導電性などの特性が出ない場合がある、また、多すぎると金属分散体が沈降し、印刷特性に支障をきたす場合がある。
粒子の大きさ	<b>1～50nm</b> ・粒径については、より高い分散性を得るために、1～50nm が一般的な範囲である。
特色	①低温での印刷が可能 ・120℃以下の低温でかつ短時間で焼成できるため、紙や PET などの基材に直接印刷することが可能 ②コストダウンと環境特性 ・インクジェット印刷を活用することで、従来のフォトリソグラフィ工程に比べて、必要な場所に必要な量だけ吐出して印刷できるため、コストダウンが図れ、かつ、廃棄物や廃液が少なく環境性も良い。また、ロールトゥロールの連続印刷も対応可能である。

製品名	抗菌・消臭スプレー
含有形態	<b>コロイド状</b> ・数ナノサイズのナノ銀を水やエタノール等の溶剤に分散したコロイド溶液を目的に応じて希釈し混入する。
1製品当たりの使用量	<b>0.05～100ppm(銀成分濃度)</b> ・濃度については、抗菌・消臭の効果によってことなるが、一般的には、0.05～100ppmとされる。 ・0.05ppm未満では、十分な抗菌・消臭効果が得られない。逆に、100ppmを超えると、銀による着色が大きくなるとされる。 ・消臭剤スプレーとして利用する場合は、10ppm以下の低濃度でも悪臭成分を分解除去できることから、0.1～数ppmでの利用が多いとされる。 ・抗菌の場合は、消臭よりも高い濃度で使用するケースがみられ、濃度としては20ppm未満で利用するケースが多いようである。
粒子の大きさ	<b>0.5～100nm</b> ・粒子の大きさは、0.5～100nmの範囲とされるが、粒子が小さい程抗菌・消臭効果が大きいとされることから、数ナノサイズの粒子を利用するケースが多い。また、100nmを超えると消臭・抗菌効果は低下するとされる。
特色	・銀ナノ粒子を使った抗菌・消臭スプレーは、天然物質系を使用した製品に比べ、抗菌・消臭の持続性が高いとされている。 ・また、非常に低濃度で効果が持続するという点も、手軽に利用される背景となっている。

#### ⑥リスク評価に対する考え方

- ・主要企業におけるナノ銀の製造現場においては、作業者の保護対策(マスクや作業着)や排気装置の設置といった厚生労働省の通知に基づく対策をとっている。
- ・販売先に対しては、SDSの中で、安全対策や保管、廃棄に関する注意書きをはじめ、取扱いにおける注意や応急措置など細かく説明している場合が多い。
- ・有害性情報についても各種毒性に関する情報についてSDSにおいて記載しているケースが多い。