

## 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. 1 調査方法

#### (1) 調査対象

本調査では、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、ナノ金、ナノ銀、ナノ酸化亜鉛、ナノクレイ、ナノセルロースについて全体的な動向を調査した。次いでその中から、安全性の懸念、市場での現在の流通量と今後の伸びの予測、昨年までの調査結果からの変化の観点から以下の物質を選んで調査を行った。上記 13 物質の内、以下の物質以外の詳細は昨年度までの本調査事業の結果が参考となる。

- ・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
- ・ナノ銀
- ・酸化亜鉛
- ・ナノクレイ
- ・ナノセルロース

#### (2) 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った。

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。

### 1. 2 調査結果概要

#### (1) 対象ナノマテリアルの使用状況のまとめ

調査結果のまとめを表 1-2-1 に示す。

ナノマテリアルの中でカーボンナノチューブ(CNT)はその特有の性質のために非常に期待されており、研究開発も盛んである。取り分け、単層カーボンナノチューブ (SWCNT) やグラフェンは国内では産総研、NEDO プロジェクトを通し、官民が一体となった形で、研究開発が進んでいる。以下に述べるように、その開発状況は活発であり、今後の進展が期待される。しかし、実際の市場自体については右肩上がりの予測がされてきたものの、実際は期待されたほど伸びていないというのが現状である。ひとつの課題は製造コストであり、もうひとつは安全性の問題である。コストは製造量が上がればある程度は下がってくることが予想されるが、重要な問題である。安全性面においては、最近、欧州での化粧品規制、殺生物規則が施行され、また米国でもナノカーボン類が重要新規物質に指定されるなど、ナノマテリアルについての法規制が現実のものとなりつつあり今後もこの方向で種々の規制が行われるようになると思われる。国内でのナノマテリアルの製造段階における安全性に関しては、とりわけ主要なナノカーボン系、あるいは二酸化チタンなどの製造業者は、ナノマテリアルの製造に関する 2009 年の厚生労働省の通達（平成 21 年 3 月 31 日付け基発第 0 3 3 1 0 1 3 号 厚生労働省労働基準局長通達 「ナノマテリアルに対するばく露防止等のための予防的対応について」）あるいはその他検討会等を十分認識しており、安全性を考慮した環境での製造を行っている。川下業者に対しても、販売の時点で SDS その

他の情報を伝えるなどの対応をしている。しかし、最近、韓国や中国を含め海外からの輸入が増えているようであり、販売の時点で安全性情報の伝達が十分に行われているかどうかは疑問が残る。製品は粉体あるいは分散体で販売されるが、より安全の高い分散体が使いやすく販売量も多くなっている。その他のナノマテリアルについては、古くから製造されており、粉じん対策等はされているが必ずしもナノマテリアルとしての意識は高くないものもあるように思われる。

表 1-2-1 ナノマテリアルの使用状況のまとめ

No	ナノ物質	製造 輸入量	市場同調	主たる用途	電気 電子	自動 車	機械	建築 土木	食品	医療	化粧品	スポ ーツ 用品	環境 浄化	衣料 品	日用 雑貨	育児 介護	開発用途・展望
1	フラーレン	約 1.7 t	横ばい	スポーツ用品 化粧品						△	○	○					フラーレン自体の用途開発は進んでいない。 水溶性を狙った化学修飾フラーレンの開発が進んでいる。
2	単層カーボンナ ノチューブ	約 100kg	国内開発中		○					△							幅広く研究開発が行われており、期待が大きい。東レ 透明導電性フィルム・分散性薄膜トランジスタを開 発、海外では販売されている例もある。
3	多層カーボンナ ノチューブ	100 t	微増	電池 搬送用トレー	○	○				△		○					国内市場は安全性懸念で横ばいであるが研究は盛ん。 リチウム電池が主たる用途であり、当面はその売り上 げの拡大を期待。
4	グラフェン	<1t	開発中	電子回路、導電フィルム 樹脂、ゴム、塗料	△								△				単層カーボンナノチューブ融合新材料研究開発機構 (TASC)を中心に電子材料として開発中。将来的 には期待が大きく、研究は盛ん。
5	酸化チタン (アナターズ型)	9, 100t	減少傾向	光触媒 (外装材)、工業用触媒 担体、内装材	○	○		○					○	○	○	○	市場は住宅建築戸数に依存 大きな用途の変化はない。
	化粧品、トナー、塗料、ゴム充填 剤 反射防止膜			○	○			○									
6	ナノシリカ (ヒュームド)	30, 000t	横ばい	シリコン充填剤 繊維強化プラスチック・塗料添 加物	○	○	○	○		○	○				○	○	成熟市場
	ナノシリカ (コロイド)		横ばい	ウエハ研磨剤 CMP スラリー	○										○		
7	プラチナ	極少量 (~90kg)	横ばい	HDD 磁性材料	○					△	○				○		販売量は HDD の市場に依存。 HDD の開発はされてい るが用途に大きな変化はない。
8	金	約 400kg	横ばい	印刷用インク、電子材料 センサー	○					△							医療関係への用途開発盛ん (検査&DDS)
9	銀	約 1t	横ばい	抗菌消臭用スプレーナノ銀ペ ースト、ナノ銀インク	○				○	○	○		○	○	○		価格面、および毒性の面から抗菌分野での利用は限定 的。プラスチック上の回路などプリンタブルエレクト ロニクスへの応用に期待。
10	酸化亜鉛	1, 180 t	微増	化粧品、インク、トナー	○						○				○		成熟市場
11	ナノクレイ	250 t	横ばい	-	○	○	○	○	○	○	○				○		汎用シート 合成粘土 太陽電池バックシート
12	ナノセルロース	数トン	開発中	食品添加物	△			△	△	△	△						CNT 等の代替 樹脂複合材料、フィルム

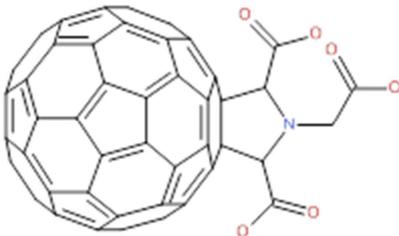
○ : 製品化 △ : 開発中

## (2) 調査結果各論

### 1) フラーレン (含：水酸化フラーレン誘導体)

#### ① 製品概要

サイズ	1次粒子：0.7~1.0nm 2次粒子：10~70 $\mu$ m： * フラーレン及び種々修飾され誘導体の一次粒子は、その直径は0.7~1nm程度であるが、実際には凝集して存在し、実際には、数10 $\mu$ mの凝集体として存在する。																																	
形状	球状 (サッカーボール状の結晶構造)																																	
計測技術	回析式粒度分布測定、SEM																																	
物性	<p>【フラーレンの基本物性】</p>  <table border="1"> <thead> <tr> <th>特性</th> <th>単位</th> <th>C60</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℃)</td> </tr> <tr> <td>引火点</td> <td>℃</td> <td>200℃以上</td> </tr> <tr> <td>融点</td> <td>℃</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><math>\Omega</math> cm</td> <td>10<sup>8</sup>~10<sup>14</sup></td> </tr> </tbody> </table>	特性	単位	C60	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℃)	引火点	℃	200℃以上	融点	℃	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	$\Omega$ cm	10 <sup>8</sup> ~10 <sup>14</sup>
特性	単位	C60																																
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℃)																																
引火点	℃	200℃以上																																
融点	℃	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	$\Omega$ cm	10 <sup>8</sup> ~10 <sup>14</sup>																																

	<p>【水溶性フラーレン】</p>  <p>C60 Pyrrolidine tris-acid,  水溶性：0.5mg/ml。(pH13)  0.002~0.005mg/ml (pH7.4)  粒径：凝集して20から200nmで得られる。(水中で安定な溶液)</p>
<p>性能／特性</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・電子親和性</li> <li>・ラジカル捕捉能</li> <li>・高い電気抵抗</li> <li>・光エネルギーを吸収しやすい</li> <li>・側の空孔に金属原子を内包できる</li> <li>・不活性環境下で良好な熱安定性</li> <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> </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）（三菱商事（株））</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>・Materials Technologies Research（米国）</li> <li>・TDA Research（米国）</li> <li>・SPEKTR（ロシア）等</li> </ul>

## ② 市場規模

フラーレンの世界市場規模推移及び予測

	2010年	2011年	2012年	2013年見込	2015年予測	2017年予測
販売量（トン）	2.2	2.3	2.4	2.5	2.7	3.5
販売金額（百万円）	2,640	2,760	2,880	3,000	3,240	4,200

\*販売金額はメーカー出荷ベース

出典：(株) 富士キメラ総研「2013年 微粉体市場の現状と将来展望」

2012年の国内市場規模はおおむね1.7トン程度と推定される。フラーレンは、2002年から工業生産が開始され、2003年にはスポーツ用品（ゴルフシャフトやテニスラケット等）などが上市された。さらにフラーレンの抗酸化作用を利用して化粧品にも使用されるようになった。スポーツ用品はボーリングやゴルフボールの素材としても使用されている。主要メーカーのフロンティアカーボンがかつて出資していた三菱化学が撤退したが、その後、カーボンナノチューブ(CNT)の主要メーカーである昭和電工が資本参加し、現在は三菱商事との合弁会社となった。現在は、水酸化フラーレンなど水溶性誘導体の開発が進められており、今後、大幅な市場拡大には医療等の新たな展開が必要である。

### ③ 主な用途

#### ・潤滑分野

エンジンオイル添加剤、軸受油、圧縮機油、絶縁油、プロセス油

#### ・エレクトロニクス・エネルギー分野

リソグラフィ、燃料電池： 太陽電池

フロンティアカーボン（株）より太陽電池向けの高純度フラーレン誘導体、PCBM（フェニル C61 酪酸メチルエステル）を販売している。

#### ・医療・化粧品分野

抗がん剤、抗ウイルス剤等：

水溶性フラーレン、C60部分の酸化還元特性のために、スーパーオキシド消去活性を持つため、生体で使用できる水溶性と抗酸化作用を併せ持つフラーレンが販売されている。

#### ・化粧品：

美白・抗シワ等、スキンケア化粧品

現在使用されている主な用途は化粧品、スポーツ用品である。化粧品に関しては、抗酸化作用などの機能から、美白・抗シワなどの効用が期待されている。スポーツ用品では、ボーリングのボール素材やテニスラケット素材などに幅広く採用されている。その他研究用のサンプルとしても、一定の販売量がある。

### ④ 研究開発事例

#### a) スーパーポリ水酸化フラーレンの開発

開発者：三菱商事のナノテク子会社であるビタミン C60 バイオリサーチと大阪大学（大学院工学研究科物質化学専攻 大島巧教授の研究グループ）との共同研究

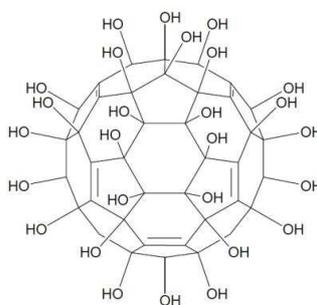
\*工学研究科内に設けられた産学連携機関の阪大フロンティア研究機構（FRC）を通しての共同研究。

概要：ビタミン C60 バイオリサーチと大阪大学大学院は、共同で 60 個の炭素原子がサッカーボール状に結合したフラーレンの炭素原子に水酸基（OH<sup>-</sup>）を修飾することにより水溶

性になったスーパーポリ水酸化フラーレンの開発に成功した。このスーパーポリ水酸化フラーレンは、人体に有害な活性酸素を効率的に消去することが見出されている。活性酸素を抑えるポリフェノールに似た分子構造があると推論されている。今後、ビタミン C60 バイオリサーチはスーパーポリ水酸化フラーレンの化粧品成分機能を評価し、製品化する。

ナノテクノロジーの代表的な材料であるフラーレンは、本来は水には溶けない。これに対して、水酸基などを多数の炭素原子に結合させると、水分子の OH 基との親和性を持つので水に溶けるようになる。この共同研究では、60 個の内の 40 個に水酸基を結合させることに成功している。本共同研究成果から生まれた特許は、ビタミン C60 バイオリサーチと大阪大学知的財産本部から共同出願されている（物質特許と製法特許が出願された模様）。

スーパーポリ水酸化フラーレンの分子構造モデル [C60 (OH) 40]



#### b) 有機薄膜太陽電池の高効率化

開発者：東京大学大学院理学系研究科・理学部の中村 栄一教授（化学専攻）、松尾 豊特任教授（光電変換化学講座（社会連携講座））、科学技術振興機構 ERATO 中村活性炭素クラスタープロジェクトの佐藤 佳晴グループリーダー

概要：有機薄膜太陽電池の高効率化研究において懸案であった電子供与体と電子受容体のナノ構造制御に成功した。電子供与体が「峡谷に立ち並ぶ柱」に似た構造（「カラム／キャニオン構造」と命名）を形成する。これまで理想的であるとされてきた構造を初めて構築して、世界最高レベルである 5.2% のエネルギー変換効率を達成した。低分子・熱変換型電子供与体「テトラベンゾポルフィリン」と、新たに開発した電子受容体である新規フラーレン誘導体「SIMEF（サイメフ）」を用いて、理想的な構造を持つ、世界初の低分子塗布型 p-i-n 三層型有機薄膜太陽電池を開発した。今後は、三菱化学などの企業との共同研究を中心に、実用化へ向けての一步を踏み出す予定である。

#### c) フラーレン誘導体の開発とその応用展開

開発者：フロンティアカーボン株式会社（代表取締役社長 有川 峯幸氏）

概要：現在、最も認知度が高いフラーレン誘導体である C60-PCBM ([6,6]-Phenyl C<sub>61</sub>-butyric acid methyl ester) を始めとして、フラーレン誘導体は次のような高い多様性が重要な特徴である。①導入化学基種類の自由度、②付加数と付加位置の組合せからなる位置異性体の存在、③基本骨格のフラーレン種類。

またこれらの組合せにより、一層多種の誘導体が考えられる。加えて実際の製品レベルでは、同じ分子構造でも異なる純度等により多数のグレードが提供されており、特筆すべき品種の多さとなっている。これが物性の多様性に繋がり、柔軟な材料設計が期待される。参考として現在同社が展開するフラーレン誘導体の応用分野の概要を下図に示した。

ラケット類に代表されるスポーツ用品・化粧品・コーティング（サングラス）潤滑油添加剤など、既に一般消費者が購入できる多数の製品に適用されている。また工業用材料・プロセス材料としての応用例も出てきており、半導体プロセス材料や医薬分野が今後の開発対象となっている。

## ⑤ 利用事例

ビタミン C60 バイオリサーチ株式会社が世界初のフラーレン配合化粧品原料として、2005 年に水溶性フラーレン Radical Sponge®を発売している。第 1 号製品の発売から 8 年、今やフラーレン配合化粧品は 1000 アイテムを超えている。

品名	Radical Sponge® / ラジカルスポンジ			
	(水溶性高分子 PVP を用いてフラーレンを水溶化させた化粧品成分)			
成分名	フラーレン	ポリビニルピロリドン	1,3-ブチレングリコール	水
表示名称	フラーレン	PVP	BG	水
INCI	FULLERENES	PVP	BUTYLENE GLYCOL	WATER
構成 (%)	<0.03	10	75	>14.97
包装形態	1 kg, 100 g			
性状	こげ茶色の粘性のある液体, わずかに特異なおいがある			
期待される作用	美白、毛成長、抗炎症、肌あれ改善 他			
推奨配合濃度	1 - 5 %			

出典：ビタミン C60 バイオリサーチ株式会社のホームページ

水溶性フラーレン Radical Sponge®は、1, 3-ブチレングリコール、ポリビニルピロリドンにフラーレンを 0.03%以下含有している水溶液である。この水溶性フラーレン Radical Sponge®は化粧品基材に 1-5%配合されている。

## ⑥ナノリスク評価について

フラーレンを製造している主な企業は製造プロセスにおいて、作業者が暴露する可能性のある作業は、乾燥工程後の製品取り出しと製品梱包である。取り出しまでは密閉された工程であり通常の作業において暴露の可能性はない。取り出しと梱包作業では粉じんを局所排気設備あるいは高性能フィルタ付き掃除機で除去しており、また作業に当たっては指定された保護着を着用し、付着した廃棄物は産業廃棄物として焼却処分をしている。作業者のナノマテリアル取扱いに関しては作業記録を残している。また SDS には保護具着用など粉じん対策に関する注意書きも詳細に記載されている。フラーレンの製造に関しては行政の通達（平成21年3月31日付け基発第0331013号 厚生労働省労働基準局長通達「ナノマテリアルに対するばく露防止等のための予防的対応について」）に沿った対応がなされている。

## 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 nm ~ 3 nm 長さ 10 μm																																																																						
形状	アスペクト比の大きな凝集体 (バンドル構造 )																																																																						
計測技術	SEM、TES																																																																						
物性	<p>・ SWCNT は一般にナノ材料の中でも非常に直径が小さくサブナノメートルのものもある。またアスペクト比が大きい。目的により、特性と純度の要求が大きく変わり、研究用に多様な種類が販売されている。以下に例を示す。</p> <table border="1"> <tr> <td>製品</td> <td colspan="3">SWNT-SO、SWNT-SP-P</td> </tr> <tr> <td>直径</td> <td colspan="3">0.5 ~ 3 nm</td> </tr> <tr> <td>長さ</td> <td colspan="3">~10μm</td> </tr> <tr> <td>炭素純度</td> <td colspan="3">&gt;90% ~ &gt;95%</td> </tr> <tr> <td>嵩密度</td> <td colspan="3">0.02~0.15g/cm<sup>3</sup></td> </tr> <tr> <td>真密度</td> <td colspan="3">1.3~1.4 g/cm<sup>3</sup></td> </tr> <tr> <td>引張強度</td> <td colspan="3">50~70 GPa</td> </tr> <tr> <td>引張り弾性率</td> <td colspan="3">2000~5000 GPa</td> </tr> <tr> <td>熱伝導</td> <td colspan="3">2000~3000 W/mK</td> </tr> <tr> <td>屈折率</td> <td colspan="3">1.5~1.6</td> </tr> </table> <p>出典：(株) 名城ナノカーボン社ホームページ</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>製品</th> <th>SWeNT® SG-76</th> <th>SWeNT® SG-65</th> <th>SWeNT® CG-100</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>炭素含量</td> <td>&gt;90%</td> <td>&gt;90%</td> <td>&gt;90%</td> </tr> <tr> <td>SWNT 炭素含量</td> <td>≥77% (carbon as SWNT)</td> <td>≥77% (carbon as SWNT)</td> <td>≥70% (carbon as SWNT)</td> </tr> <tr> <td>直径</td> <td>0.7-1.1 nm</td> <td>0.7-0.9 nm</td> <td>0.7-1.3 nm</td> </tr> <tr> <td>長さ</td> <td>300-2300 nm</td> <td>≥700 nm</td> <td>450-2300 nm</td> </tr> <tr> <td>融点 (文献値)</td> <td colspan="3">3652-3697 ° C (文献値)</td> </tr> <tr> <td>密度 (文献値)</td> <td colspan="3">1.7-1.9 g/cm<sup>3</sup> at 25 ° C (文献値)</td> </tr> </tbody> </table> <p>出典：シグマアルドリッチ ジャパン (同) ホームページ</p>			製品	SWNT-SO、SWNT-SP-P			直径	0.5 ~ 3 nm			長さ	~10μm			炭素純度	>90% ~ >95%			嵩密度	0.02~0.15g/cm <sup>3</sup>			真密度	1.3~1.4 g/cm <sup>3</sup>			引張強度	50~70 GPa			引張り弾性率	2000~5000 GPa			熱伝導	2000~3000 W/mK			屈折率	1.5~1.6			製品	SWeNT® SG-76	SWeNT® SG-65	SWeNT® CG-100	炭素含量	>90%	>90%	>90%	SWNT 炭素含量	≥77% (carbon as SWNT)	≥77% (carbon as SWNT)	≥70% (carbon as SWNT)	直径	0.7-1.1 nm	0.7-0.9 nm	0.7-1.3 nm	長さ	300-2300 nm	≥700 nm	450-2300 nm	融点 (文献値)	3652-3697 ° C (文献値)			密度 (文献値)	1.7-1.9 g/cm <sup>3</sup> at 25 ° C (文献値)		
	製品	SWNT-SO、SWNT-SP-P																																																																					
直径	0.5 ~ 3 nm																																																																						
長さ	~10μm																																																																						
炭素純度	>90% ~ >95%																																																																						
嵩密度	0.02~0.15g/cm <sup>3</sup>																																																																						
真密度	1.3~1.4 g/cm <sup>3</sup>																																																																						
引張強度	50~70 GPa																																																																						
引張り弾性率	2000~5000 GPa																																																																						
熱伝導	2000~3000 W/mK																																																																						
屈折率	1.5~1.6																																																																						
製品	SWeNT® SG-76	SWeNT® SG-65	SWeNT® CG-100																																																																				
炭素含量	>90%	>90%	>90%																																																																				
SWNT 炭素含量	≥77% (carbon as SWNT)	≥77% (carbon as SWNT)	≥70% (carbon as SWNT)																																																																				
直径	0.7-1.1 nm	0.7-0.9 nm	0.7-1.3 nm																																																																				
長さ	300-2300 nm	≥700 nm	450-2300 nm																																																																				
融点 (文献値)	3652-3697 ° C (文献値)																																																																						
密度 (文献値)	1.7-1.9 g/cm <sup>3</sup> at 25 ° C (文献値)																																																																						

機能／特性	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ Sp2 炭素構造に基づく高強度</li> <li>・ CNT 構造に基づく高い柔軟性</li> <li>・ 軽量である（アルミの半分程度）</li> <li>・ 均一性が高く分散性にも優れている</li> <li>・ 結晶性が高くアスペクト比が大きい</li> <li>・ 熱伝導度が高い</li> <li>・ その他耐食性、耐熱性、熱伝導性が高い</li> <li>・ サイズが小さく比表面積が大きい</li> <li>・ SWCNT の直径とねじれの度合いによって、電子的特性が大きく変わり金属様の伝導体として挙動するものをするものやバンドギャップ半導体としての挙動を示す</li> </ul>
製造会社	<p>〔国内〕</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・ 日本ゼオン（株）</li> <li>・ (株) 名城ナノカーボン</li> <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>・ NanoIntegris （販売：(株) オプトサイエンス、シグマアルドリッチ ジャパン（同））</li> <li>・ KH Chemicals （販売：(株) 巴工業）</li> <li>・ CNano Technology</li> <li>・ South West Nano Technologies （販売：シグマアルドリッチ ジャパン（同））</li> </ul>

## ② 市場規模

現時点では SWCNT はまだ開発段階であり、その年間の生産量は数十キロのレベルと推定される。SWCNT は非常に高価であるためその量産化のための技術開発が進められている。同時に金属性や半導体性という高機能 SWCNT の特性を生かすために純度の高い製品が必要であり高純度で効率的な合成法の開発も重要である。最近、日本ゼオンが産業技術総合研究所（産総研）で開発された「スーパーグロス法」を利用し、新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）プロジェクトにおいて、産総研と共同で純度が 99%以上の SWCNT の生産を可能にした。現在、SWCNT は 10 万円/g 以上で非常に高価であるが、その供給体制が整うことにより、適用の範囲が広がり市場も拡大すると考えられる。

## ③ 主な用途

SWCNT はその非常に特徴的な性質により多くの用途が期待される。代表的なものを以下に示し

た。

#### エレクトロニクス分野

- ・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

#### エネルギー分野

- ・電気二重層キャパシタ
- ・電池電極材料
- ・太陽熱発電用熱吸収体
- ・熱交換器
- ・送電線

#### 高機能材料

- ・アクチュエーター
- ・高導電性ゴムローラー

#### 構造材料

- ・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

#### 医療分野

- ・ドラッグデリバリーシステム
- ・細胞培養装置コーティング

SWCNT は多層カーボンナノチューブ（MWCNT）に比べ、非常に均一性が高くまた構造により電氣的性質が大きく変わるためエレクトロニクス分野での利用の期待が高い。半導体性 SWCNT は薄膜トランジスタの活性層への利用が期待されている。また半導体性 CNT は、強度と柔軟性という機械的特性と電子的特性との組合せによって、プリンタブル及びフレキシブルエレクトロニクス用の材料として有望である。

#### ④ 研究開発事例

SWCNT 合成法の開発は産総研を中心に行われており、これまでも様々な成果を上げてきている。以下に述べるような優れた成果を収めており、実用化へむけた大幅なコストダウンが期待される。

##### (a) 金属型・半導体型の単層カーボンナノチューブ (SWCNT) を効率的・高純度に分離

開発者：(独) 新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO)、(技) 単層 CNT 融合新材料研究開発機構 (TASC)、(独) 産業技術総合研究所 (AIST)

概要：SWCNT は炭素原子の並び方によって、金属的な性質と半導体的な性質を示す。金属型 SWCNT は優れた導電特性と強度を併せ持った極細の繊維であり 2 次元のネット状に成膜することで、極めて薄い膜でも良好な導電性を得ることができ液晶ディスプレイなどへの応用が期待される。一方、半導体型 SWCNT はナノメートルサイズのトランジスタへの応用や、薄膜化してフレキシブルなトランジスタ、超高感度のセンサとしての応用が期待される。しかし、通常これらは混合物として合成されるため、金属型、半導体型それぞれの SWCNT として使用するためにはこれらを分離する必要がある。分離にはゲルカラムや密度勾配超遠心を用いた手法が使われるが、高価であり産業的な利用は限定的である。これまで産総研ではアガロースゲルカラムを用いて安価で大量に分離する方法を開発してきた。しかし、まだゲルの吸着力が弱い SWCNT を高純度で生産するためには改良が必要であった。2013 年 12 月、産総研と TASC は NEDO プロジェクトの基、SWCNT とゲルの吸着反応を制御することで、金属型・半導体型 SWCNT の分離工程の高効率化を実現したと発表した。彼らは SWCNT のゲルへの吸着力がその電気的性質だけでなく、溶液の環境にも依存することを発見し、いろいろな溶媒の条件を検討することにより吸着力を増加させる効率的な分離方法を開発した。このような大量生産技術の発達によりこれまでほとんど試験研究用に限定されていた SWCNT の産業利用の促進が期待される。

##### (b) 単層カーボンナノチューブ銅複合材料の開発

開発者：(独) 新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO)、(技) 単層 CNT 融合新材料研究開発機構 (TASC)、(独) 産業技術総合研究所 (AIST)

概要：産総研と TASC は、NEDO 委託事業「低炭素化社会を実現する革新的カーボンナノチューブ複合材料開発プロジェクト」の中で、通常の配線に用いられている銅の 100 倍の電流を流せる複合材料を開発したと発表した。複合材料は電気めっきにより SWCNT の表面に銅を析出することにより合成される。複合化するには、銅が SWCNT 構造体の内部にまで均一形成されることが重要であるが、銅イオンの水溶液だけで電気めっきをしても CNT 構造体の内部に銅は十分充填されないという。今回、銅イオンの有機系溶液と水溶液で、順に電気めっきすることにより複合材料の作製に成功した。

本複合体は、密度は  $5.2 \text{ g/cm}^3$  と非常に軽量であり、高温でも高い電気伝導度を持つため、さらに小型化、軽量化、高性能化した電子デバイスの開発が期待される。将来は電気自動車用のモーターなどを小型化できる可能性がある。

## ⑤ 利用事例

SWCNT は国内では製品化されていない。海外では透明電動フィルムや電動手袋製品化されている。

## ⑥ ナノリスク評価について

現在 SWCNT については研究開発段階であり、その取扱いは実験室で行われている。日本ゼオンではスーパーグロース法によって SWCNT を合成している。SWCNT の取扱いはクリーンルーム内で行われているが、そこで使われる HEPA フィルタの検査でも CNT は観察されていないとのことである。したがって屋外への CNT の排出は無いものと考えている。また手袋マスクゴーグル作業着等の着用を徹底しており、また CNT の保管は密閉容器で行われている。同時に作業従事者の教育も通達（平成 21 年 3 月 31 日付け基発第 0331013 号 厚生労働省労働基準局長通達 「ナノマテリアルに対するばく露防止等のための予防的対応について」）に従って行われているとのことである。

本荘ケミカルでは、他の作業と隔離された専用の部屋で製造が行われている。製造はアーク放電によって行われるが、完全に密閉のリアクターを用いている。取り出しを行う際に暴露の可能性はあるがそこでは粉塵対策を強化作業者装備を用い、局所排気設備を作動させて作業を行っている。

作業後は簡易集塵装置で作業場の集塵を行う。集塵された粉塵は外部に漏れることのない設備にて焼却されているとのことである、

### 3) 多層カーボンナノチューブ (MWCNT)

#### ① 製品概要

サイズ	直径： 30 nm ~ 100 nm 長さ： ~数 10 μm																																															
形状	アスペクト比の大きな凝集体 (バンドル構造)																																															
計測技術	SEM、TES																																															
物性	<p>・ 一般的な MWCNT は SWCNT が数層重なった形状を持つ。目的により、特性と純度の要求が大きく変わり、研究用に多様な種類が販売されている。一方、GSI クレオス (株) の製品はカップ型が重なった形を持ち、全体としては長い繊維状の形状であるが、その性質はかなり違っている。また最近、東レ (株) では 2 層のカーボンナノチューブを開発している。</p> <p>1) 一般的な多層カーボンナノチューブ</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th rowspan="2">項目</th> <th colspan="3">代表値</th> <th rowspan="2">測定法</th> </tr> <tr> <th>NT-7</th> <th>CT-12</th> <th>CT-15</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>繊維径 (nm)</td> <td>65</td> <td>110</td> <td>150</td> <td rowspan="2">FE-SEM</td> </tr> <tr> <td>アスペクト比</td> <td>&gt;100</td> <td>&gt;100</td> <td>&gt;100</td> </tr> <tr> <td>嵩比重 {g/cm<sup>3</sup>}</td> <td>0.007</td> <td>0.012</td> <td>0.014</td> <td>沈降嵩密度法 (HCC 法)</td> </tr> <tr> <td>真比重 {g/cm<sup>3</sup>}</td> <td>2.1</td> <td>2.1</td> <td>2.1</td> <td>ピクノメーター</td> </tr> <tr> <td>比表面積 (m<sup>2</sup>/g)</td> <td>28</td> <td>17</td> <td>14</td> <td>Ni 吸着法</td> </tr> <tr> <td>D/G 比</td> <td>0.1</td> <td>0.1</td> <td>0.1</td> <td>ラマン分光光度計</td> </tr> <tr> <td>酸化温度 (°C)</td> <td>600</td> <td>600</td> <td>600</td> <td>TG-DTA</td> </tr> <tr> <td>純度 (炭素純度≒CNT 純度) (%)</td> <td>&gt;99.5</td> <td>&gt;99.9</td> <td>&gt;99.9</td> <td>蛍光 X 線</td> </tr> </tbody> </table> <p>出典：保土ヶ谷化学工業 (株) カタログデータ</p> <p>2) カップ積層型カーボンナノチューブ 構造はカップ形状で積層し、中空構造である。分散性の良さと線長調整と表面処理を行いやすい点が特徴。</p>	項目	代表値			測定法	NT-7	CT-12	CT-15	繊維径 (nm)	65	110	150	FE-SEM	アスペクト比	>100	>100	>100	嵩比重 {g/cm <sup>3</sup> }	0.007	0.012	0.014	沈降嵩密度法 (HCC 法)	真比重 {g/cm <sup>3</sup> }	2.1	2.1	2.1	ピクノメーター	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	28	17	14	Ni 吸着法	D/G 比	0.1	0.1	0.1	ラマン分光光度計	酸化温度 (°C)	600	600	600	TG-DTA	純度 (炭素純度≒CNT 純度) (%)	>99.5	>99.9	>99.9	蛍光 X 線
	項目		代表値				測定法																																									
		NT-7	CT-12	CT-15																																												
	繊維径 (nm)	65	110	150	FE-SEM																																											
	アスペクト比	>100	>100	>100																																												
	嵩比重 {g/cm <sup>3</sup> }	0.007	0.012	0.014	沈降嵩密度法 (HCC 法)																																											
	真比重 {g/cm <sup>3</sup> }	2.1	2.1	2.1	ピクノメーター																																											
	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	28	17	14	Ni 吸着法																																											
	D/G 比	0.1	0.1	0.1	ラマン分光光度計																																											
	酸化温度 (°C)	600	600	600	TG-DTA																																											
純度 (炭素純度≒CNT 純度) (%)	>99.5	>99.9	>99.9	蛍光 X 線																																												

	項目		
	24PS	AR10	
	外径 (nm)	70-80	70-80
	長さ (μm)	5	1
	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	50	70
	嵩密度 (m <sup>2</sup> /g)	0.05	0.23
	粉体抵抗率 (Ω・cm)	0.033	0.045
	出典：GSI クレオス（株）のカルベール®カタログデータ		
機能／特性	<p>製品の種類により多様な物性のものが得られるが、一般的な MWCNT の特徴は以下のとおりである。</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・機械的特性（軽量・強度・柔軟性） アルミニウムの約半分の軽さ、鋼鉄の 100 倍の引っ張り強度、硬さはダイヤモンドの 2 倍。また、破断しにくく復元性、柔軟性に富む。</li> <li>・高導電性 銅と比べ、約千倍という高い電流密度耐性を持つ。LSI に使用される微細な配線幅でも、銅などが断線してしまうような高密度の電流を流しても断線せず効率よく電子を伝える。複合材料内に適切に導入することで高い伝導性材料を売ることができる。</li> <li>・高熱伝導性・耐熱性 銅の約 10 倍の熱を伝える。半導体回路の熱を放出し半導体の高温化を抑制するヒートシンクなどで活用が期待されている。また、空気中で 750°C、真空中では 2300°C 程度の耐熱性がある。</li> <li>・電磁波吸収性 CNT は電磁波をよく吸収する。CNT 繊維内で電磁波が反射を繰り返し減衰し、CNT が光を吸収して熱に変換すると考えられている。</li> <li>・化学安定性 CNT は耐薬品性が高く、化学的に安定である。ほとんどの薬品に反応せず、溶けにくい。</li> </ul>		

製造会社 (販売会社)	[国内] ・昭和電工 (株) ・保土谷化学工業 (株) ・GSI クレオス (株) [カップ積層型 CNT] ・宇部興産 (株) ・本荘ケミカル (株) ・三菱マテリアル (株) ・東レ (株) [2層 CNT] ・名城ナノカーボン [海外] ・Nanocyl (巴工業 (株)) ・CNano Technology (販売: 丸紅情報システムズ (株)) ・Hyperion Catalysis International ・Arkema (アルケマ (株))
----------------	--

## ② 市場規模

CNTの世界市場

		年	2010	2011	2012	2013 見込	平均 成長率
		世界 需要	販売量 (トン)	150	150	150	170
前年比 (%)	-		100	100	113.3		

出典: (株) 富士キメラ総研「2013年 微粉体市場の現状と将来展望」

MWCNTの2012年の世界需要は150トンと推定されている(富士キメラ総研推定)。一方、国内で経済産業省へ報告されたナノテクノロジービジネス推進協議会(NBCI)の会員企業の製造量合計は101トンとなっており、2011年(108トン)から減少している。その多くはリチウム電池の電極向けであり、その主体は直径が100nmを超えるものと考えられる。実際のナノマテリアル(100nm以下)に相当するCNTの国内販売量は40トン前後と予想される。主な多層ナノチューブの用途は電池と運搬用トレーである。これまでこれらの市場は縮小気味であったが2013年度以降は景気の改善もあり、再び拡大に向かうと予想される。

## ③ 主な用途

### エレクトロニクス・エネルギー分野

- ・電池電極添加剤: 自動車向け電池、電動工具向け電池等
- ・導電性樹脂: ICチップ搬送用トレー、ハードディスク搬送用トレー、導電性接着剤、導電性

フィルム等。搬送用トレーはこの電池用電極を除けば MWCNT の主要な用途である。

- ・電磁波吸収： ETC 乱反射防止、レーダー波吸収、電磁波測定装置等
- ・面状発熱体：布ヒータ等

## 複合材料

- ・車両向け軽量補強材：強化プラスチック、強化合金
- ・宇宙・航空機分野：軽量強化材料
- ・スポーツ用品：ゴルフクラブ、テニスラケット
- ・保護具用複合材

## 医療分野

- ・人工骨、人工関節（長寿命化）
- ・カテーテル
- ・DDS キャリア、光線動力学・光温熱療法

## ④ 研究開発事例

現在、単層カーボンナノチューブ（SWCNT）の研究が盛んになっているが、製造コストやその他の課題もあり、多層カーボンナノチューブ（MWCNT）の実用的開発も重要である。一方、2層カーボンナノチューブは、SWCNT と MWCNT の中間にある特殊な存在であるが、東レ株式会社が積極的に開発を進めており、ここで紹介する。

### (a) 2層カーボンナノチューブを使った透明導電フィルムの量産化技術

開発者：東レ株式会社

概要： 東レは、既に直径が細く結晶性が高い、体積抵抗値  $4.4 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  という高レベルの導電性を示す 2 層 CNT の製造技術を確立している。量産化技術を確立した CNT 透明導電フィルムは、90%以上という高い光透過率と、実用的レベルの、高い導電性を両立させている。現在、透明導電フィルムは ITO（酸化インジウムスズ）フィルムが主流であるが、それに比べ折り曲げや引っ張りに強く、柔軟性があり、耐湿熱性や耐衝撃性にも優れるため、高い耐久性が期待される。また ITO フィルムと違い CNT 透明導電フィルムは無彩色であることから、ディスプレイの色再現性の邪魔になりにくいこともその特徴である。最近普及が進んでいる電子書籍や電子看板等の電子ペーパーがその用途である。品揃えとしては、光透過率 90%、表面抵抗値  $500 \Omega/\square$  の標準グレードと、光透過率 92%、表面抵抗値  $2500 \Omega/\square$  の高透明グレードの 2 種類があるとのことである。フィルムに導電性を付与するためには、分散させた CNT を液フィルム表面に塗布する加工を行うが、細い直径の CNT は一般的に液中で凝集しやすいことから、高性能な製品を得ることは難しい。ここでは CNT が 2 層である特長を生かし、外層に極性を持たせる処理をすることにより凝集のない均一な分散液を製造できるようになったという。

## (b) 界面制御 CNT コンポジット材料を用いた高機能人工関節の開発

開発者：財団法人 長野県テクノ財団（委託先：ナカシマメディカル株式会社、MEFS 株式会社、信州大学、岡山大学、独立行政法人国立高等専門学校機構 徳山工業高等専門学校、岡山県工業技術センター）

概要： 本開発研究は「平成 22 年度 課題解決型医療機器の開発改良に向けた病院・企業間の連携支援事業」として行われた。変形関節症や関節リウマチ等、人工関節手術を必要とする患者が増加している。しかし、現在使用されている人工関節ではポリエチレンの摩耗やセラミックスの破損のために、再手術が必要になるケースが多い。そのため、本プロジェクトはナノカーボンで強化した、ポリエチレン及びアルミナを用いた、人工関節を開発し、安全性試験を実施し、治験に向けた準備をしている。

ここでは二つの材料を検討しているがナノカーボンポリエチレン材料の開発はほぼ予定通り達成できている。耐摩耗性、耐衝撃性に関しては十分な値を得ている。一方、ナノカーボンアルミナ材料に関しては目標値に対して 85%程度の達成度で今後の検討が必要であるとのことである。ここではナノカーボン材料の細胞毒性などを、安全性を確認しており、現在、薬事相談を行い、治験準備を進めている。

## ⑤ 利用事例

### (a) カーボンナノチューブのコーティングによる導電繊維

MWCNT の分散液を使用し、ポリエステル等の繊維をコーティングしたもの。繊維 1 本 1 本の表面にカーボンナノチューブがコーティングされ、電気が通り全面が発熱するため、速温性、省エネルギーに優れる。また、糸の種類との組み合わせで温度のコントロールも可能になるとのことである。従来の金属電熱線を使用したヒーターと比べ、軽量で屈曲耐久性、柔軟性にも優れた繊維が得られる。用途は幅広く、以下のような生活用品から建築、自動車関連などの製品に使用できる：ハンドルヒーター、バッテリーヒーター、フロントガラス曇り止め、業務用長靴ヒーター、トラック寝袋ヒーター、冷凍庫霜取り、各種凍結防止等。

### (b) リチウムイオン電池用導電性ペースト

リチウムイオン電池の正電極及び負電極用の導電性ペースト。出力アップ、寿命アップに貢献し、温度上昇を抑制することにより安全性を高め、電池の低温特性を向上させる。

CNT 含有量 5wt% 分散剤含有量 約 1.25wt% 溶剤 約 93.75wt%

### (c) 透明導電フィルム

2 層 CNT は単層と多層の中間的な性質を持つカーボンナノチューブであり、直径は 10nm 程度であるため、透明性にも優れる。その 2 層 CNT をコーティングすることにより透明で導電正のフィルムが得られている。CNT による高い屈曲性と、90%以上の全光透過性により高い透明性が得られる。高価な ITO（酸化インジウム・スズ）フィルムの代替品として期待される。主な用途はタッチパネル、電子ペーパー、電磁波シールドなどである。

## ⑥ ナノリスク評価について

国内の主要なメーカーではカーボンナノチューブの取扱いについては厚生労働省、経済産業省、環境省の通達、報告書、及びガイドライン<sup>1)</sup>を意識した安全対策をとっている。具体的には、製造その他で直接カーボンナノチューブの取扱いは、少なくとも局所排気設備のある場所で、保護着を着用し、ナノマテリアルに対応した保護マスクを使用している。また、販売に当たっては SDS を提供し、その危険性についても伝えているということである。保土ヶ谷化学工業（株）では、そのカタログに安全性評価試験データを記載している。最近は、より危険度の少ない分散液で販売するケースも多いようである。

---

<sup>1</sup> 厚生労働省：平成 21 年 3 月 31 日付け基発第 0331013 号 厚生労働省労働基準局長通達「ナノマテリアルに対するばく露防止等のための予防的対応について」、経済産業省：「ナノマテリアル製造事業者等における安全対策のあり方研究会」報告書（平成 21 年 3 月 31 日）、環境省：「工業用ナノ材料に関する環境影響防止ガイドライン」（平成 21 年 3 月 10 日）

#### 4) ナノ銀

##### ① 製品概要

<p>サイズ</p>	<p>銀ナノ粒子</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・抗菌用の銀粒子は、数 nm~200 μm のものまで幅広く利用されている</li> <li>・導電性インクとしては数 nm から数 10nm のものが使用されるが 10nm 以下のより小さいものが求められている。</li> </ul> <p>銀ナノワイヤ</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・直径数 10nm、長さ数 10 μm のものが導電フィルム等に使用されている。</li> </ul>																						
<p>形状</p>	<p>粉体、ペースト、分散液</p>																						
<p>計測技術</p>	<p>SEM TES</p>																						
<p>物性</p>	<p>・銀ナノ粒子は独特の光学的、電気的、熱的特性を有している。銀ナノ粒子や光の電場振動とナノ粒子の自由電子の振動の共鳴による「プラズモン共鳴」より、通常にはない散乱や吸収特性を引き起こす。このナノ粒子の光学的性質により粒子の物理的状态についての情報を得ることができる。例えば、粒子が凝集するとスペクトルが変化するため凝集状態の判断に使うことができる。</p> <p>・銀ナノワイヤは、透明性、導電性、柔軟性、伸縮性が非常に高く、ITO フィルム代替として低いコストが期待されている。</p> <p>(ナノ銀乾粉)</p> <table border="1" data-bbox="403 1182 1311 1585"> <tr> <td>品番</td> <td>327085</td> <td>576832</td> </tr> <tr> <td>形状</td> <td>ナノパウダー</td> <td>ナノパウダー</td> </tr> <tr> <td>含有物</td> <td></td> <td>PVP as dispersant</td> </tr> <tr> <td>濃度</td> <td>99%</td> <td>99.50%</td> </tr> <tr> <td>粒径</td> <td>&lt;150 nm</td> <td>&lt;100 nm</td> </tr> <tr> <td>表面積</td> <td></td> <td>5.0 m<sup>2</sup>/g</td> </tr> <tr> <td>密度</td> <td>10.49 g/cm<sup>3</sup>(文献値.)</td> <td>10.49 g/cm<sup>3</sup>(文献値.)</td> </tr> </table> <p>出典 : Sigma Aldrich カタログ</p>		品番	327085	576832	形状	ナノパウダー	ナノパウダー	含有物		PVP as dispersant	濃度	99%	99.50%	粒径	<150 nm	<100 nm	表面積		5.0 m <sup>2</sup> /g	密度	10.49 g/cm <sup>3</sup> (文献値.)	10.49 g/cm <sup>3</sup> (文献値.)
品番	327085	576832																					
形状	ナノパウダー	ナノパウダー																					
含有物		PVP as dispersant																					
濃度	99%	99.50%																					
粒径	<150 nm	<100 nm																					
表面積		5.0 m <sup>2</sup> /g																					
密度	10.49 g/cm <sup>3</sup> (文献値.)	10.49 g/cm <sup>3</sup> (文献値.)																					

	<p>(銀ナノ粒子分散水溶液)</p> <table border="1"> <tr> <td>品番</td> <td>730785</td> <td>730793</td> <td>730807</td> <td>730815</td> <td>730777</td> </tr> <tr> <td>粒径</td> <td>10 nm</td> <td>20 nm</td> <td>40 nm</td> <td>60 nm</td> <td>100 nm</td> </tr> <tr> <td>密度 g/mL (25°C)</td> <td>0.997</td> <td>0.986</td> <td>0.990</td> <td>0.9976</td> <td>0.9978</td> </tr> <tr> <td>粒子数</td> <td><math>3.6 \times 10^{12}</math></td> <td><math>4.5 \times 10^{11}</math></td> <td><math>5.7 \times 10^{10}</math></td> <td><math>1.7 \times 10^{10}</math></td> <td><math>3.6 \times 10^9</math></td> </tr> <tr> <td>蛍光 スペクトル</td> <td><math>\lambda_{em}</math> 388 nm FWHM 59 nm</td> <td><math>\lambda_{em}</math> 401 nm FWHM 66 nm</td> <td><math>\lambda_{em}</math> 412 nm FWHM 63 nm</td> <td><math>\lambda_{em}</math> 431 nm FWHM 81 nm</td> <td><math>\lambda_{em}</math> 504 nm FWHM 167 nm</td> </tr> </table> <p>・ 0.02 mg/mL (クエン酸ナトリウム (安定剤) 、0.02 mg/mL 緩衝液) 出典 : Sigma Aldrich (同) カタログ</p> <p>(銀ナノワイヤ)</p> <table border="1"> <tr> <td rowspan="2">平均サイズ</td> <td>SLV-NW-35: <math>\phi 35\text{nm} \times 10 \mu\text{m}</math></td> </tr> <tr> <td>SLV-NW-90: <math>\phi 90\text{nm} \times 25 \mu\text{m}</math></td> </tr> <tr> <td>溶媒の種類</td> <td>エタノール, イソプロピルアルコール他</td> </tr> <tr> <td>標準濃度</td> <td>1.25wt% (エタノール)</td> </tr> <tr> <td>標準密度</td> <td>10mg/ml (エタノール)</td> </tr> <tr> <td>純度</td> <td>Silver: &gt;99.5% Carbon: 0.03%</td> </tr> <tr> <td>外観</td> <td>灰色懸濁液</td> </tr> <tr> <td>ポリマー容量</td> <td>0.5%以下</td> </tr> </table> <p>出典 : イーエムジャパン (株) ホームページ</p>	品番	730785	730793	730807	730815	730777	粒径	10 nm	20 nm	40 nm	60 nm	100 nm	密度 g/mL (25°C)	0.997	0.986	0.990	0.9976	0.9978	粒子数	$3.6 \times 10^{12}$	$4.5 \times 10^{11}$	$5.7 \times 10^{10}$	$1.7 \times 10^{10}$	$3.6 \times 10^9$	蛍光 スペクトル	$\lambda_{em}$ 388 nm FWHM 59 nm	$\lambda_{em}$ 401 nm FWHM 66 nm	$\lambda_{em}$ 412 nm FWHM 63 nm	$\lambda_{em}$ 431 nm FWHM 81 nm	$\lambda_{em}$ 504 nm FWHM 167 nm	平均サイズ	SLV-NW-35: $\phi 35\text{nm} \times 10 \mu\text{m}$	SLV-NW-90: $\phi 90\text{nm} \times 25 \mu\text{m}$	溶媒の種類	エタノール, イソプロピルアルコール他	標準濃度	1.25wt% (エタノール)	標準密度	10mg/ml (エタノール)	純度	Silver: >99.5% Carbon: 0.03%	外観	灰色懸濁液	ポリマー容量	0.5%以下
品番	730785	730793	730807	730815	730777																																									
粒径	10 nm	20 nm	40 nm	60 nm	100 nm																																									
密度 g/mL (25°C)	0.997	0.986	0.990	0.9976	0.9978																																									
粒子数	$3.6 \times 10^{12}$	$4.5 \times 10^{11}$	$5.7 \times 10^{10}$	$1.7 \times 10^{10}$	$3.6 \times 10^9$																																									
蛍光 スペクトル	$\lambda_{em}$ 388 nm FWHM 59 nm	$\lambda_{em}$ 401 nm FWHM 66 nm	$\lambda_{em}$ 412 nm FWHM 63 nm	$\lambda_{em}$ 431 nm FWHM 81 nm	$\lambda_{em}$ 504 nm FWHM 167 nm																																									
平均サイズ	SLV-NW-35: $\phi 35\text{nm} \times 10 \mu\text{m}$																																													
	SLV-NW-90: $\phi 90\text{nm} \times 25 \mu\text{m}$																																													
溶媒の種類	エタノール, イソプロピルアルコール他																																													
標準濃度	1.25wt% (エタノール)																																													
標準密度	10mg/ml (エタノール)																																													
純度	Silver: >99.5% Carbon: 0.03%																																													
外観	灰色懸濁液																																													
ポリマー容量	0.5%以下																																													
機能/特性	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 高い電気伝導率</li> <li>・ 安定性</li> <li>・ 低い焼結温度</li> <li>・ 抗菌性—抗菌コーティングなどに利用</li> <li>・ 光学特性—粒子のサイズにより、紫外・可視吸収スペクトルが変わり、また、凝集によっても変化するという、ナノ銀特有の光学的特性を有する。</li> </ul>																																													
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) (ナノ銀乾粉、インク、ペースト)</li> <li>・ ミツ星ベルト (株) (ナノ銀ペースト)</li> <li>・ 三菱マテリアル (株) (ナノ銀インク)</li> <li>・ 三菱製紙 (株) (ナノ銀インク)</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> <li>・ 日本イオン (株) (ナノ銀分散液)</li> </ul>																																													

	<ul style="list-style-type: none"> <li>・イーエムジャパン（株）</li> <li>[海外]</li> <li>・Sigma-Aldrich</li> <li>・Nanopoly など</li> </ul>
--	--

## ② 市場規模

銀ナノ粒子の販売量は、2012年度で4トン程度と予想される。ナノ銀は抗菌性を利用した用途が大きく広がっているものの、量的には少ない。また、最近ではエレクトロニクス分野の技術開発が進んでおり、プリンタブルエレクトロニクスに向けたナノ銀ペースト、ナノ銀インクの拡大が期待されている。銀ナノ粒子は100℃近くの低温で焼結ができることより、今後、市場が拡大することが予想される。特にプリンタブルエレクトロニクスが最も期待されており、その用途に向けたさらに微細な銀ナノ粒子の開発も進んでいる。

## ③ 主な用途

### 電気製品

ナノインク： プリンタブルエレクトロニクス材料（RFID アンテナなど導電回路） 低温機材用電子回路（100℃程度で加熱することでバルクの銀に近い導電性）、印刷用インク

ナノペースト：回路基板として、タッチパネル、LED、液晶カラーフィルタ等各種 電気・電子部品

ナノワイヤ： 透明導電フィルム、導電回路形成用途

### 抗菌性

ナノ銀はその抗菌性を生かした多様な日用品に利用されている。しかし含まれる量は極めて少なく、販売量に占める割合はわずかである。

繊維・布製品： 衣類、ベッドシート、カーペット、毛布、マット、カーテン、不織布など

化粧品： スキンローション、石鹸、栄養クリーム

衛生用品： 保存容器、ウェットティッシュ、細菌性臭い除去剤(シンク、トイレ食べ物のごみ)

生活用品： キッチン用品・保存容器、風呂場用品、水ボトル、コップ、玩具

家電製品： 携帯電話機、パソコン、エアクリーナ、エアコン、掃除機、洗濯機、保存容器、電話等

建築用品： 塗料、タイル、壁紙、浴槽、シリコンコーキング、

水産用品： 養殖場孵化用殺菌水、飼料殺菌剤、養殖用殺菌水、水族館用

産業用品： 熱交換器、クーリングタワー、ダクト配管、水処理フィルタ、清浄処理システム、

#### ④ 研究開発事例

銀ナノ粒子は銀自体が高価であることもあり、少量で付加価値の高い用途が求められる。今後大きな市場を期待できるのはエレクトロニクス分野であり、特にプリンタブルエレクトロニクスへの期待が高い。

低温焼結可能な耐酸化性を有する銅ナノ粒子の大量合成

開発者：株式会社 アイ・テック、 関西大学大阪大学

概要：本開発は独立行政法人科学技術振興機構（NEDO）プロジェクトとして採択され、実施されたものである。(株)アイ・テックは有機及び無機材料の双方の特性を有する超ハイブリッド材料を合成可能な、流通式連続合成技術を用い、大阪大学産業科学研究所菅沼教授の技術である配線評価技術と合体し、量産可能なナノ粒子合成実証機を開発した。この装置は1kg/日を超える銀ナノ粒子の製造化可能であり、スケールアップも可能な実証機ということである。この装置を用い、サイズを制御することにより、7nmの粒子径と非常に小さくインクジェット配線も可能な銀ナノ粒子を得ている。同時に濃縮分離装置の開発・製作を行い、銀ナノの高純度化にも成功している。本装置で得られた銀ナノ粒子は80℃という低温で焼結することができ、電気抵抗率も $4.9\mu\Omega\cdot\text{cm}$ と低い電気抵抗率を達成している。これにより熱分解温度120℃と言われるPET基板などフレキシブル基板上の配線も可能になるという。液晶ディスプレイ、電子ペーパー、タッチパネル、RFID タグ、太陽電池などのプリンテッドエレクトロニクス市場が新市場として期待されており、このような装置による銀ナノ粒子の量産が可能になることが期待される。

#### ⑤ 利用事例

##### エレクトロニクス分野

##### 例 1) 高導電銀ナノ粒子ペースト

高導電銀ナノ粒子ペーストを基板上(樹脂やガラス)に印刷し、焼成することにより配線や電極の形成を行う。従来困難であった低温での焼成と、厚い膜における優れた電気特性を両立。120℃で焼成できるため、ポリエステルなど耐熱性のない樹脂基板に適用でき、厚膜においても低い体積固有抵抗を示す。

用途： 電気・電子材料（電極・配線、アンテナ、焼結助剤） など  
装飾材料（塗料 など）

塗布方法： スクリーン印刷, ディスペンサー など

焼成条件： 120℃以上 30分

##### 例 2) 銀ナノワイヤによる透明導電膜

銀ナノワイヤ（直径10~20nm、長さ数 $\mu\text{m}$ ）ランダムに配置して、薄いネットワーク状の導電膜を形成する。単位面積あたりに占める透明な空間が広いいため、人の眼にはほぼ透明に見える。

この銀ナノワイヤを溶剤であるインクに溶かし、印刷のように電極パターンを描く。プリント配線板に使う電極の幅は、数  $10\mu\text{m}$  以上もあるため、透明に見える。

利点： コストが安い（これまでは透明導電膜としては ITO があるのみだが、ITO は製造するためのコストが高かった）。

低温で焼成できるのでプラスチック基板にも使える。

量産が容易。

### 抗菌性の利用

抗菌プラスチック用： 銀ナノ粒子を含む原料プラスチックの形で提供（抗菌マスターバッチ）。これと原料ペレットを混合して成型する。最終銀濃度（ $\sim 500\text{ppm}$ ）。各種プラスチック用が販売されている。

塗料用： ナノシルバー微粒子（粒子径：約  $7\sim 10\text{nm}$ ）を、安定化した状態で高濃度分散させた分散液として提供。濃度（ $10,000\text{ppm}$ ）。塗料に混ぜて使用。

抗菌スプレー用： 純銀ナノコロイド原液（ $1000\text{ppm}$ ）。水溶性。50 倍に希釈してスプレーとして使用。日用品の除菌用に使用される。

## ⑥ ナノリスク評価について

主な企業のナノ銀の製造現場では、排気やマスク等の保護具など、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（平成 21 年 3 月 31 日付け基発第 0331013 号 厚生労働省労働基準局長通達 「ナノマテリアルに対するばく露防止等のための予防的対応について」）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 中に記載しているケースが多い。

5) 酸化亜鉛

① 製品概要

サイズ	<酸化亜鉛> 10~100nm (15~50nm のものが中心)			
形状	球状			
計測技術	SEM			
物性	[ 化粧品 ]			
	製品	平均一次粒子径 (nm)	表面処理剤	撥水性
	MZ-300	35	-	
	MZY-303S	35	シリコーンオイル	有
	MZ-306X	35	シリコーンオイル	有
	MZ-500	25	-	
	MZY-505S	25	シリコーンオイル	有
	MZY-510M3S	25	シリコーンオイル	有
	MZ-506X	25	シリコーンオイル	有
	MZ-510HPSX	25	Si、シリコーンオイル	有
	[ 塗料・インキ・プラスチック・セラミックス・ゴム・繊維 ]			
	製品	平均一次粒子径 (nm)	表面処理剤	撥水性
	MZ-300	35	-	
	MZY-303S	35	シリコーンオイル	有
	MZ-306X	35	シリコーンオイル	有
	MZ-500	25	-	
	MZY-505S	25	シリコーンオイル	有
	MZY-510M3S	25	シリコーンオイル	有
	MZ-506X	25	シリコーンオイル	有
	MZ-510HPSX	25	Si、シリコーンオイル	有
以上、出典：テイカ（株）ホームページ				

機能／特性	<ul style="list-style-type: none"> <li>・微細で、粒度分布がシャープ</li> <li>・高分散性</li> <li>・無色でかつ高い透明性</li> <li>・紫外線遮蔽性</li> <li>・抗菌性</li> <li>・消臭性</li> <li>・安全性が高い</li> <li>・耐熱性</li> <li>・耐紫外線性</li> </ul>
製造会社	<p>〔国内〕</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・テイカ</li> <li>・住友大阪セメント</li> <li>・堺化学工業</li> <li>・石原産業</li> <li>・ハクスイテック</li> </ul> <p>〔海外〕</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・BASF</li> <li>・Evonik Degussa</li> </ul>

## ② 市場規模

### 微粒子酸化亜鉛の世界市場規模

年	2010	2011	2012	2013 見込	2014 予測	2015 予測	2016 予測	2017 予測
販売量（トン）	1,110	1,150	1,180	1,260	1,320	1,380	1,430	1,490
前年比（％）	—	103.6	102.6	106.8	104.8	104.5	103.6	104.2
販売金額（百万円）	3,870	3,960	4,060	4,310	4,510	4,710	4,860	5,050
前年比（％）	—	102.3	102.5	106.2	104.6	104.4	103.2	103.9

出典：（株）富士キメラ総研「2013年 微粉体市場の現状と将来展望」

富士キメラ総研の推定では微粒子酸化亜鉛の世界市場規模は、2012年実績で1,180t、40億6,000万円となっており、需要は増加傾向にある。2013年では1,260トンが見込まれている。ここで言う微粒子酸化亜鉛とはナノサイズのものである。日本で使用される割合が高く、2013年で550トンの売上げが見込まれる。紫外線遮蔽機能及び透明性等の特性から主として化粧品（サンスクリーン剤等）用途で利用されている。この用途は比較的景気の影響を受けにくく、また、美白、老化防止等の観点から紫外線対策ニーズが高まっており、今後も安定した成長が期待できる。

トナーや塗料等の工業用途でも安定した需要が見込めるが、工業用途での大幅な需要拡大は期待できないとみられる。

中国や韓国、タイ、ベトナムといったアジア圏では、サンスクリーン剤を使用する習慣が徐々に浸透しており、化粧品市場も大幅に拡大している。

欧州では、ナノ粒子の規制などから採用率が非常に低い。

### ③ 主な用途

- ・本調査の対象となる微粒子酸化亜鉛（ナノサイズ品）は、主として紫外線遮蔽目的で化粧品用に利用されている。
- ・化粧品の場合、ブランド品等の輸入があるものの、日常使用するものは国産品が主流であり、品質管理面等から、今後も、国内生産が中心とみられる。
- ・化粧品には、サンスクリーン剤（日焼け止め）、ファンデーション、化粧下地、口紅、乳液等が含まれる。
- ・紫外線対策の認識が国民に定着していることもあり、安定した成長が見込める用途である。
- ・その他の用途は塗料、インキ、トナー、プラスチック添加剤等で、約 10%程度の利用がある。安定的な需要があり、横ばい傾向の推移である。

### ④ 研究開発事例

#### (1) スマートプロセスによる金属酸化物ナノマテリアルの創製

開発者：産業技術総合研究所 先進製造プロセス研究部門 テーラードリキッド集積研究グループ

概要：次世代発光デバイスへの応用に向けて、発光強度増大、発光波長の制御、単色化といった要求が挙げられるが、ZnO ナノ粒子は、量子サイズ効果、表面効果、酸素欠陥濃度増加により、発光強度増大、発光波長制御が期待されている。特に、シリカエアロゾルやアルミナメンブラン等の多孔質固体中に ZnO ナノ粒子を分散させることにより、この高分散 ZnO ナノ粒子は、ナノ構造を持ったバルクの ZnO に比べて、酸素欠陥濃度が高いことから、強い可視発光を示す。ZnO は、ナノ粒子の微小化、高分散性、高安定性が求められているが、ZnO ナノ粒子を高分散状態でアモルファスマトリックス中に固定化する新しいプロセスは、結晶成長制御に基づいた、ユニークな水溶液プロセスと新規 Al 添加加熱処理プロセスにより構成されており、量子サイズ効果、表面効果、酸素欠陥増大により、ZnO ナノ粒子に高い蛍光特性を発揮させるとともに、ナノ粒子の高分散状態での固定を実現し、特性劣化の原因となる粒子の凝集を抑制することができる。

#### (2) 酸化亜鉛粒子を用いた発振特性に優れたランダムレーザー素子を開発

開発者：産業技術総合研究所ナノシステム研究部門フィジカルナノプロセスグループ、北海道大学電子科学研究所、九州大学 先導物質化学研究所 香川大学工学部の共同開発。

概要：ランダムレーザーは、高度な材料合成・加工技術が求められる明確なキャビティー構造を必要とせず、安価で容易に作製できるレーザー素子として注目を集めている。産総研

で開発したサブマイクロメートル球状粒子作製法（液中レーザー溶融法）により得られた酸化亜鉛（ZnO）粒子からなる薄膜に光学的な欠陥粒子を導入すると、発振特性に優れたランダムレーザーとして動作することが実証された。酸化亜鉛の球状粒子を用いた小型ランダムレーザー素子は、低価格で単色性が要求される小型光源、家庭用ヘルスマニター用分光装置、照明用素材、発光素子を要する電子デバイスなどへの幅広い技術応用が期待できる。

## ⑤ 利用事例

### 化粧品（サンスクリーン剤、ファンデーション等）

- ・含有形態：形状は、球状であり、多くがシリコン等で表面処理されている。
- ・製品当たりの使用量：1.0～20.0%

製品は、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、15%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得られない場合がある。

- ・粒子の大きさ：20～40nm

原料として利用する酸化亜鉛の1次粒子径は、概ね20～40nmが中心となっている。

- ・特色：

酸化亜鉛は、紫外線遮蔽性や透明性が優れている。酸化亜鉛は、紫外線のうち、日焼けの原因となるUV-A波を遮断する効果に優れている。業界団体である日本化粧品工業連合会は、UV-A領域紫外線（波長320～400nm）遮蔽の指標となる「PA（Protection Grade of UVAの略語）」表示において、製品の高機能化に合わせた規制を設けて、従来の最高レベル「+++」（スリープラス）を超える「++++」（フォープラス）の表示が可能となった。

最近では、日焼けに対する紫外線遮熱機能を強化した製品が注目されている。

塗料やトナー、インキ、不織布などに使用される場合は、使用比率は10%程度と推定される。

## ⑥ ナノリスク評価について

- ・製造工程からの環境排出

ナノスケール酸化亜鉛の製造設備は密閉構造である。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しう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する。（除去した粉じんは産業廃棄物「汚泥」として廃棄処分される。こうしたことから、大気環境へのナノスケール酸化亜鉛の排出はほとんどないと考えられる。また、排水処理施設を通しており、工場で使用した水を介する環境への排出もほとんどないと考えられる。

- ・川下での対応

ナノ酸化亜鉛の用途の多くは化粧品である。酸化チタンを含め、化粧品はナノマテリアルの重要な用途でありその使用量も多いため、今後もその全ライフサイクルにわたる安全対策が必要とされる可能性がある。日本化粧品工業連合会ではそのホームページ上で事業者向けにナノ

マテリアルに関する情報として、「化粧品のナノテクノロジー安全性情報」をかなり頻繁に更新し掲載しており、業界全体としてのナノマテリアルに関する情報伝達は積極的に行われている。

6) ナノクレイ

① 製品概要

サイズ	<p>&lt;ナノクレイ&gt;                  高純度モンモリロナイトは、厚さ：1nm、広がり：100～1000nm の板状アルミノケイ酸塩が 10μm 程度の多層積層構造をとっている。                  主成分であるモンモリロナイトの基本粒径：1nm×100nm</p>				
形状	板状				
計測技術	SEM				
物性	[モンモリロナイトナノクレイ (Nanomer®) 製品]				
	製品番号	製品名	用途/【Nanocor 社番号】	改善特性	
	682608	Nanoclay Nanomer® I. 28E	Epoxy (anhydride-cured) 【T12, T14, T17】	硬化速度の向上、弾性率及び耐薬品性の改善	
	682616	Nanoclay Nanomer® I. 30E	Epoxy (amine-cured), polyurethane 【T11, T13】	硬化速度の向上、弾性率及び耐薬品性の改善	
	682624	Nanoclay Nanomer® I. 44P	Polypropylene, polyethylene, ethylene vinyl 【P801, P804】	モジュラスの向上、ガス透過性の減少、耐燃性及び耐薬品性の改善	
	682632	Nanoclay Nanomer® I. 31PS	Same as I. 44P【P801, P804】	I. 44P と同様。ただし、さらに高温に応用可能	
	682640	Nanoclay Nanomer® I. 34TCN	Polyamides (Nylon 6, Nylon 66) 【N605】	弾性率の向上、ガス透過性の減少、耐燃性及び耐薬品性の改善	
	682659	Nanoclay, Nanomer® PGV	Hydrophilic polymers (e.g. polyvinyl alcohol) 【G105】	加工性及び耐薬品性の改善	
* Nanomer®は Nanocor Corporation. のナノクレイ製品。					
ポリマー・クレイ系ナノ複合材料の具体的な特性向上の例]					
Material	Tensile Strength (MPa)	Tensile Modules (MPa)	Flexural Strength (MPa)	Flexural Modulus (MPa)	HDT* @264 Psi (°C)
Nylon 6 (neat)	75	3140	114	3112	59
5% I. 34TCN in Nylon 6	80	4200	142	4223	102
*Tensile Strength：引張り強度 *Tensile Modules：引張り弾性率 *Flexural Strength：曲げ強度 *Flexural Modules：曲げ弾性率 *HDT (Heat deflection temperature)：荷重たわみ温度					

機能／特性	<ul style="list-style-type: none"> <li>・機械的強度（対曲剛性）の増加</li> <li>・ガスバリア性（ガス透過性の減少）</li> <li>・耐燃性、耐熱性の向上</li> <li>・透明性の向上</li> <li>・耐摩耗性の付与</li> <li>・粘稠性調整</li> </ul>
製造会社	<p>〔国内〕</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・（株）ボルクレイ・ジャパン（双日（株）：50%、Amcol International Corp.（USA）：50%）</li> <li>・（株）ホージュン</li> <li>・クニミネ工業（株）</li> </ul> <p>〔海外〕</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・Amcol International Corp.（米国）</li> <li>・Clariant International（スイス）</li> </ul>

## ② 市場規模

モンモリロナイトを主成分とするベントナイトの純度を高め、粒子がサブミクロンオーダーのものが一般に「ナノクレイ」と呼ばれている。ベントナイトは国内で 250 万トン程度使用されているが、サブミクロンサイズのナノクレイは 250 トン程度の規模とみられている。

（出典：「平成 20 年度ナノマテリアルの健康リスク・環境リスク検証、及び使用規制動向に関する調査研究報告書」P33、平成 21 年 3 月、日本気化器工業連合会他）

## ③ 主な用途

- ・汎用プラスチックや熱可塑性エラストマーに混練して使用される。
- ・1990 年代半ばにナイロン系複合材料が開発され、自動車エンジンブロック付近の金属部品に変わる素材として使用され、軽量化に寄与した。
- ・現在の主要な用途：農薬の沈降防止剤、触媒担体、塗料添加剤、乳液・クリーム添加剤、医薬品（基材）、食品（菓子類）、輸液バッグ外装材、食品・飲料の包装容器、農業用パイプ等に使用されている。

## ④ 研究開発事例

### (a) 柔軟で耐熱性に優れた無機ガスバリア膜の開発

開発者：産業技術総合研究所 メンブレン化学研究ラボ

概要：独立行政法人 産業技術総合研究所は、粘土結晶を緻密に積層させる技術を用いて、柔軟で半透明の耐熱性の非常に高いガスバリア膜を開発した。

従来、耐熱性ガスバリア膜はエンジニアリングプラスチックにより、あるいは必要に応じて他の材料との複合化、表面加工、あるいは多層化することによって作製されてきたが、これら従来の耐熱性ガスバリア膜の常用温度は 350℃程度が限界であった。産総研では、これまでエンジニアリングプラスチックのガスバリア性を高めるために少量添加されてきた粘土結晶を主原料として用い、粘土原料や添加物、作製手法などを最適化することにより、ピンホールのない均一な厚みのガスバリア膜を再現性よく作製することに成功した。厚さ約 1nm の粘土結晶を緻密に積層する技術を用いて、柔軟で半透明なガスバリア膜を作製できる。粘土結晶は非常に薄いため柔軟性を持っており、また光を吸収しない物質である。それを緻密に成型することで、光の乱反射を抑え半透明にすることができた。膜厚は 3~100μm であり、膜を積層することにより厚膜を作ることも可能である。作製できる膜の大きさは、特に制限はないという。さらに同様の方法で粘土結晶を金属表面等にコーティングすることにより、保護膜を形成することも可能である。このガスバリア膜の室温におけるヘリウム、水素、酸素、窒素などの無機ガスの透過度は測定限界値以下であり、従来材料のエンジニアリングプラスチック(ナイロン6の場合、酸素透過度は 18)をはるかに超え、アルミホイル(酸素透過度は 0)並みの性能を示す。またアルミホイルの融点 660℃を超える 1000℃までの高温条件においてもなれば性能低下もみられない。したがって、今回開発されたガスバリア膜は、従来困難であった高温域におけるガスバリアを可能とする材料として期待されている。

#### (b) 微小な傷を自己修復する酸素ガスバリアフィルムの開発

開発者：産業技術総合研究所 コンパクト化学システム研究センター 先進機能材料チーム

概要：産総研は、大和製罐株式会社と共同で、高い酸素ガスバリア性を持つ透明フィルムを開発した。今回、親水性の粘土と水溶性のプラスチックの混合ペーストをポリエチレンテレフタレート (PET) フィルムに薄く塗布することで、高い酸素ガスバリア性を持つ透明フィルムを作製した。このフィルムは、ガスバリア層が柔軟であることに加え、変形などによって生じたガスバリア層のピンホールも大気中の水蒸気を吸収して膨潤することで自己修復することが可能であるので、酸素ガスバリア性が従来品よりも劣化しにくいという特長がある。また、産総研では印刷技術を用いてペーストを高速にフィルム上に塗布する技術を確立し、幅 50cm のロール品を製造することに成功した。開発したフィルム上にさらにポリプロピレン層を形成することで、袋状に加工したり、表面に文字を印刷したりすることが容易となり、食品包装用フィルムなどとして期待されている。

### ⑤ 利用事例

#### A) 化粧品・食品

精製ベントナイトの増粘性、チキソトロピー性、吸着性特性等を利用し、化粧品の乳化安定、時間的安定、脂質成分の吸着、タンパク質や銅の吸着除去、肌への感触向上などの効果を付与する目的で化粧品の添加物として使用されている。化粧品ではその精製ベントナイトが成分の一つとして使用されている。その例は多く、洗顔、クレンジングクリーム、スキンケア、ヘアケア、ボディケア、日焼け止め、ベースメイク、リップメイク、チーク、アイブロウ、アイライナー、

マスカラなどがその例である。一方、原酒、ワイン、食酢等に含まれる懸濁物質として酵母菌体、たんぱく質、ペクチン、着色物質などを吸着し、沈降させる清澄処理に対しても有効で使用されている。但し赤ワインではポリフェノールも吸着するため使用できない。

#### B) ポリマー/クレイ ナノコンポジット

ポリアミド/クレイ ナノコンポジットは最も早く実用化されたポリマー系ナノコンポジットである。自動車用材料、建築材料などとして使用されている。剛性、伸度などを様々に変えた種々のグレードのコンポジットが販売されている。その特性としては次のようなものがある。1) 吸水速度あるいは吸水によるサイズの変化が小さい。2) 通常のポリアミドと同等の比重でありながら、無機物で強化したものと同等の強度、剛性、及び耐熱性を有する。3) 表面光沢があり外観に優れている。4) 成形性に優れている。このような性質から自動車材料としての利用が広がっている。

この他、ポリ乳酸、ポリオレフィン、エポキシ樹脂などとのコンポジットも製造されている。

### ⑥ ナノリスク評価について

#### ・急性毒性試験

天然のモンモリロナイト(アルミニウムの含水珪酸塩を主成分とする粘土鉱物)に由来するナノ珪酸塩プレートレット(幾何平均体積  $80 \times 80 \times 1\text{nm}$ )を雌雄 SD ラットに 1,500、3,000 及び 5,700mg/kg を経口投与した場合、生存率、臨床状態、剖検所見、体重、摂餌量に影響は認められなかった。また、LD50 値は 5,700mg/kg 以上であると報告されている。

[出典] Li et al.(2010) (平成 23 年 10 月 11 日に開催された厚生労働省の「平成 23 年度第 1 回化学物質のリスク評価検討会」資料 7 より)

#### ・許容濃度 (日本産業衛生学会)

日本産業衛生学会の許容濃度の勧告において、ナノサイズに限定されないベントナイトの粉じんは第 1 種粉じんに分類され、吸入性粉じんの許容濃度は  $0.5 \text{ mg/m}^3$  とされている。

クレイは古くから販売されており、第一種粉じんとしての対策は行われている。しかし、ナノマテリアルとしての認識はそれほどされていないと思われる。一方、ナノマテリアルとしてのナノクレイの毒性に関する研究自体が少なく、また得られているデータも現時点ではそれほど高い危険性を示したものはない。

## 7) ナノセルロース

### ① 製品概要

サイズ	セルロースナノファイバー 平均繊維径 4~80nm (細孔径は 8~46nm)																						
形状	繊維状																						
計測技術	SEM																						
物性	<p>&lt;セルロースナノファイバーシート&gt;</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・ 繊維径 4~80 nm</li> <li>・ 坪量 8~85 g/m<sup>2</sup></li> <li>・ 比表面積 39~148m<sup>2</sup>/g (コピー用紙の 40~150 倍)</li> <li>・ 平均細孔径 8~46 nm (コピー用紙の 1/100~1/500)</li> <li>・ 空隙率 35~62%</li> </ul> <p>出典：王子ホールディングス及び三菱化学のプレスリリース</p> <p>セルロースナノファイバー不織布 (CNF) の基本物性</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width: 33%;">物性</th> <th style="width: 33%;">単位</th> <th style="width: 33%;">特性</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>平均繊維径</td> <td>nm</td> <td>30~100</td> </tr> <tr> <td>目付</td> <td>g/m<sup>2</sup></td> <td>3~20</td> </tr> <tr> <td>膜厚</td> <td>μm</td> <td>7~80</td> </tr> <tr> <td>空隙率</td> <td>%</td> <td>~85</td> </tr> <tr> <td>比表面積<sup>*1</sup></td> <td>m<sup>2</sup>/g</td> <td>~55</td> </tr> <tr> <td>熱膨張係数<sup>*2</sup></td> <td>ppm</td> <td>~10</td> </tr> </tbody> </table> <p>*1. B. E. T 法測定 *2. TMA による 50~200℃間の平均係数 出典：旭化成せんのセルロースナノファイバー不織布 (CNF) の基本特性より。</p>		物性	単位	特性	平均繊維径	nm	30~100	目付	g/m <sup>2</sup>	3~20	膜厚	μm	7~80	空隙率	%	~85	比表面積 <sup>*1</sup>	m <sup>2</sup> /g	~55	熱膨張係数 <sup>*2</sup>	ppm	~10
物性	単位	特性																					
平均繊維径	nm	30~100																					
目付	g/m <sup>2</sup>	3~20																					
膜厚	μm	7~80																					
空隙率	%	~85																					
比表面積 <sup>*1</sup>	m <sup>2</sup> /g	~55																					
熱膨張係数 <sup>*2</sup>	ppm	~10																					
機能/特性	<ul style="list-style-type: none"> <li>・セルロースナノファイバーはパルプをナノオーダーにまで細かく解きほぐしたもので、髪の毛の 2 万分の 1 の太さである。線熱膨張係数はガラス繊維並に小さく、弾性率はガラス繊維より高い (硬くて丈夫) という特性を有している。</li> <li>・セルロースナノファイバーは弾性率がアラミド繊維並に高い、温度変化に伴う伸縮は石英ガラス並みに小さい、さらに、酸素などのガスバリア性が高いなど、様々な優れた特性を発現する。また、植物繊維由来のため、生産・廃棄に関する環境負荷が小さく、軽量である。</li> </ul>																						

製造会社	<p>〔国内〕</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・日本製紙(株)グループ</li> <li>・王子ホールディングス(株)</li> <li>・三菱化学(株)</li> <li>・ダイセルファインケム(株)</li> <li>・旭化成せんい(株)</li> </ul> <p>〔海外〕</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・UPM-Kyrmen (フィンランド)</li> <li>・Stora Enso (フィンランド)</li> </ul>
------	---

## ② 市場規模

- ・セルロースナノファイバー（CNF）は現時点では研究開発段階であり、研究用としての販売が中心である。一方、シングル CNF が束になったマイクロフィブリルは実用化されている。マイクロフィブリル化 CNF は、現時点では数トン／年程度が市場に出ていると予想される。
- ・CNF 自体に関しては 2013～2014 年度にはパイロット製造が行われ、設備が動き出す見込みで、年間数トンレベルの試験研究用サンプルが供給される可能性がある。
- ・安全性試験等も同時並行に検討が進められる計画がなされており、10 年後には年間数百トンレベルの市場になることが期待されている。

## ③ 主な用途

用途としては、現状、マイクロフィブリル化 CNF は食品用と工業用などの実績がある。中長期的な展望として、樹脂等の強度を高めるために添加される補強材、食品や化粧品、医薬品などにおいて液体の粘性を高めるために添加される増粘剤、東名耐熱性フィルムや高いガスバリア性を持つ包装材料などの展開が期待されている。

- ・レオロジー改質剤  
食品、化粧品、エマルジョン安定剤、塗料、掘削助剤などの粘度コントロールに利用される。CNF は親水性が高く、低濃度でも粘度が非常に高い性質を利用した用途である。
- ・コンポジット  
CNF 表面に直接カプロラク톤をグラフト重合させることで、CNF 1%未満の添加で引張強度を向上でき、延性の高いコンポジットが得られる。
- ・製紙用添加剤  
CNF2～4%の添加量で、フィラー量を大幅に増やすことができ、乾燥コスト低減などが期待できる。また CNF を泡塗工することで、紙の表面平滑性を上げ、印刷適正を向上させることができる。本研究はパイロットマシンによる実証実験を行っており、製品化を見据えたステージに移行していると考えられる。紙用途はマーケットが大きく、VTT 自身が紙に関するノウハ

ウを持ち、自社でパイロットスケールの評価を行えるなど CNF の用途開発が行いやすい分野であり、最初の出口と位置付けている。

#### ④ 研究開発事例

##### (a) セルロースナノファイバー強化ポリプロピレン樹脂を微細発泡化によって高剛性化

開発者：京都大学、京都市産業技術研究所、王子製紙、三菱化学、DIC の 5 社

概要： 京都大学生存圏研究所、京都市産業技術研究所などの研究開発チームは、植物由来のセルロースナノファイバー（CNF）で繊維強化したポリプロピレン（PP）樹脂の複合材料に、超臨界 CO<sub>2</sub>（二酸化炭素）を添加する手法によって微細発泡させることで、高剛性化・高強度化、軽量化が可能な複合材料を開発した。繊維強化によって耐熱性向上にも効果がある。

例えば、セルロースナノファイバーを 30 質量%添加したポリプロピレン複合材料原料に超臨界 CO<sub>2</sub> を混合し、金型内で成形すると、密度が 0.88g/cm<sup>3</sup> とポリプロピレン本来の 0.90g/cm<sup>3</sup> より軽量化し、曲げ弾性率が約 1.6 倍に、曲げ強度が約 1.5 倍に向上する。セルロースナノファイバーを 30 質量%添加したポリプロピレン複合材料の微細発泡成形体には、直径数 μm と微細な独立気泡が多数できている。

この研究開発は、植物由来のセルロースナノファイバーで強化した熱可塑性樹脂を自動車の車体材料として実用化することを目指した「セルロースナノファイバー強化による自動車用高機能化グリーン部材の研究」プロジェクトの一環として実施された。

##### (b) TEMPO 酸化セルロースナノファイバーを用いた包装材料の開発

開発者：日本製紙株式会社、凸版印刷株式会社、花王株式会社

概要： 東京大学、日本製紙、花王は、NEDO「ナノテク・先端部材実用化研究開発プロジェクト（ステージ I）」において、ポリ乳酸などのバイオマス由来の樹脂フィルムと TEMPO 酸化セルロースナノファイバーを組み合わせることで酸素透過性が低いフィルムをつくることに成功した。その後、日本製紙、凸版印刷、花王の 3 社は TEMPO 酸化セルロースナノファイバーの包装材料への利用可能性を検討し、その結果、酸素を通しにくいという特性を生かし、食品等の保存を目的とする容器包装への活用など、TEMPO 酸化セルロースナノファイバーを用いた樹脂フィルムを、環境に配慮した高機能包装材料として実用化する可能性を見出した。

#### ⑤ 利用事例

開発中であり、販売されている製品例は見つからなかった。

#### ⑥ ナノリスク評価について

・ PFI (Paper and Fiber Research Institute) (ノルウェー)

様々な食品、医薬品にセルロースが使用されており、セルロースそれ自身には毒性は無いと考  
えている。ナノセルロースが毒性を示すとすれば、ナノの形態、残存薬品、添加剤の影響が考え  
られる。

前処理法や乾燥方法、表面修飾法が異なる様々なタイプの CNF 材料の細胞毒性を ISO 10993-5  
(Biological Evaluation of Medical Devices - Part 5: Tests for In Vitro Cytotoxicity) で評価し  
た結果、界面活性剤の一種である CTAB (Cetyl trimethyl ammonium bromide) を吸着させた  
CNF 以外の CNF には細胞毒性は認められなかった (イタリアのモテナ大学と共同で実施)。

- ・ UPM-Kymmene Oyj (フィンランド)

Occupational Safety(労働者の安全)については、UPM と Stora Enso の両社がフィンランド  
労働健康研究所 (Finnish Institute of Occupational Health) にサンプルを提出し、評価を受け  
ている。製造物の安全関連については、EU 委員会や、ユーザーと協力している。UPM が製造  
した各種 CNF (Biofibrils) に関しては、UPM 独自に試験を行い、細胞毒性、炎症性、遺伝毒性  
などが無いことを確認。環境、安全、健康問題や標準化の課題については他国のパートナーと協  
力出来る分野である。

- ・ メイン州立大学 (米国)

自らのサンプルについては外部機関に評価を依頼し、無毒との結果を得ている。FPL (Forest  
Products Laboratory)が安全性評価に関する費用を出しており、米国では FPL が主導していると  
推測される。

- ・ FPIinnovations

硫酸基を持った CNF についてはカナダの安全性評価をクリアし、食品、医薬品に利用できる  
までの許可を得ている。現在、同様の申請を米国、EU にて実施中である。

国内で開発を行っている企業においても、ナノセルロース自体が健康被害を起こす可能性は低  
いと考えている。セルロース自体は天然物であり、そのナノフォームもある程度は自然界に存在  
する可能性が高く、それが有害であるという話はない。もし将来、問題になるとすれば、天然型  
のセルロースをこれまでに存在しない誘導体に変換した場合である。現在、研究開発現場ではあ  
る程度、ナノ物質であることを意識しており、吸引を避けるための局所排気、保護具 (ナノ物質  
用マスク、保護手袋等) の使用程度の対応は行っているようである。