

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

日本国内におけるナノマテリアル等利用製品（食品及び食品容器を除く、以下同じ）に関する情報を収集した。

調査対象物質は、ナノマテリアル等製造・輸入業者より直接情報を収集し、川中・川下ユーザーを追跡することにより、ナノマテリアル等が含有される最終製品を特定し、その含有形態、濃度（使用量）等を調査した。また、それらの開発状況についても調査した。

1.1. 調査方法

(1) 調査対象物質

本調査では、以下の13物質等を調査対象とした。

- フラーレン（水酸化フルーレンや誘導体を含む）
- 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、アナターズ型、の両方を対象とする）
- ナノシリカ
- プラチナ
- 金
- 銀
- 亜鉛（主に酸化亜鉛）
- ナノクレイ
- ナノセルロース
- 上記のサブナノマテリアルを含む

(2) 調査方法

調査対象物質ごとに主要なナノマテリアル等原料製造業者をそれぞれ2～3社選定し、ナノマテリアル等が含有される最終製品に関する情報について聞き取り調査を行い、最終製品の特定を行った。なお、必要に応じて、川中・川下ユーザーについても調査対象とした。また、最終製品における各対象物質の含有形態、濃度（使用量）等についても聞き取り調査項目に設定し、可能な限り情報を得るようにした。さらに、各最終製品のリスク評価に関する考え方についても、可能な限り聞き取り調査を行った。なお、平成25年度本事業の調査対象物質については、平成25年度本事業の調査結果も参考とした。

1.2. 調査結果概要

(1) 調査対象物質の使用状況のまとめ

調査結果のまとめを表1.2-1に示した。

フルーレン、酸化チタン、ナノシリカ、銀、ナノクレイについては、市場は横ばい傾向であるものの、フルーレン以外の物質については、現在も、研究開発や用途開発が盛んに行われていた。なお、酸化亜鉛とプラチナについては、市場規模はわずかながら年々拡大しているものの、平成25年度本事業の調査結果から新たな研究開発事例や用途開発事例を確認することはできなかった。こうした国内の市場動向を整理すると、今年度も継続して研究開発や用途開発が盛んに行われている物質、あるいは今年度製品化された事例がある物質、市場規模が大きく変化した物質は以下の9物質であった。

- 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、アナターズ型、の両方を対象とする）

- ナノシリカ
- 金
- 銀
- ナノクレイ
- ナノセルロース

多層カーボンナノチューブについては、生産拡大が見込まれていたものの、2013年度に国内の生産量が前年比の半分程度にまで激減しており、多層カーボンナノチューブを用いた用途開発もほとんど行われていないようである。これに対して、単層カーボンナノチューブの用途開発は、以前として盛んである。他方、グラフェンについては、様々な用途が期待されつつも、日本での用途開発は世界に比べると遅れているのが現状である。ただ、グラフェンについても、今後、コンポジットなどの新たな用途への利用が加速することが期待され、今後、国内での市場も拡大することが期待される。

表 1.2-1 調査対象候補物質の使用実態

| 物質名 | 市場動向 | 研究開発・用途開発・製品化等の状況 | 平成25年度本事業の調査結果の記載 |
|--------------|------|--|-------------------|
| フラーレン | 横ばい | 新たな研究開発は行われていない | ○ |
| 単層カーボンナノチューブ | 開発中 | 研究開発が盛んである | ○ |
| 多層カーボンナノチューブ | 激減 | (2013年度の国内生産量は、2012年度の約半減) | ○ |
| グラフェン | 開発中 | 用途開発が盛んである (コンポジットへの利用開発により、今後、大幅に市場拡大の可能性あり) | |
| 酸化チタン | 減少傾向 | 研究開発は継続的に行われている | |
| ナノシリカ | 横ばい | 用途開発は継続的に行われている | |
| プラチナ | 微増 | 新たな研究開発は行われていない | |
| 金 | 開発中 | 研究開発が盛んである | |
| 銀 | 横ばい | 研究開発、製品化ともに盛んである | ○ |
| 亜鉛 | | | |
| 酸化亜鉛 | 微増 | 新たな研究開発は行われていない | ○ |
| ナノクレイ | 横ばい | 用途開発、製品化が継続的に行われている | ○ |
| ナノセルロース | 開発中 | 研究開発・用途開発ともに盛んである | ○ |

(2) 調査対象物質ごとの調査結果

a) フラーレン (水酸化フルーレン誘導体を含む)

(a) 製品概要

| サイズ | 1次粒子：0.7~1.0nm 2次粒子：10~70μm ※フル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0.7~1.0nm程度であるが、実際には凝集して存在し、実際には、数10μmの凝集態として存在する。 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|-----------|---|-----------------------------------|--|----|----|-----|-----|---|-----|-----------|-------------------|------|------|-------------------|----------------|------|-------------------|-----------|-----|----|--------------|-----|----|---------|----|----|-------|------|------|----------|----------|--------|----------|------|-----|-----------------------------------|
| 形状 | 球状 (サッカーボール状の結晶構造) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 計測技術 | レーザー回析式粒度分布測定、SEM (画像計測) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 物性 | 【フルーレンの基本物性】 <table border="1" style="margin-left: 20px;"> <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/cm³</td> <td>0.65</td> </tr> <tr> <td>質量密度</td> <td>g/cm³</td> <td>1.729 (5K 計算値)</td> </tr> <tr> <td>比表面積</td> <td>m²/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>Ωcm</td> <td>10⁸~10¹⁴</td> </tr> </tbody> </table> 【水溶性フルーレン】 水溶性：0.5 mg/ml (pH13)、0.002~0.005 mg/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) | | | 特性 | 単位 | C60 | 分子量 | — | 720 | かさ密度 (粉体) | g/cm ³ | 0.65 | 質量密度 | g/cm ³ | 1.729 (5K 計算値) | 比表面積 | m ² /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 | Ωcm | 10 ⁸ ~10 ¹⁴ |
| 特性 | 単位 | C60 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 分子量 | — | 720 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| かさ密度 (粉体) | g/cm ³ | 0.65 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 質量密度 | g/cm ³ | 1.729 (5K 計算値) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 比表面積 | m ² /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 | Ωcm | 10 ⁸ ~10 ¹⁴ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 性能/特性 | <ul style="list-style-type: none"> ・ 電子親和性 ・ ラジカル捕捉能 ・ 高い電気抵抗 ・ 光エネルギーを吸収しやすい ・ 側の空孔に金属原子を内包できる ・ 不活性環境下で良好な熱安定性 ・ 溶媒に可溶 (種類により溶けにくいものがある) ・ 化学修飾が容易 ・ 重合が可能 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 製造会社 | 【国内】 <ul style="list-style-type: none"> ・ フロンティアカーボン (株) ・ 本荘ケミカル (株) ・ (株) イdealスター ・ ビタミン C60 バイオリサーチ (株) ・ FLOX (株) 【海外】 <ul style="list-style-type: none"> ・ Materials Technologies Research (米国) ・ TDA Research (米国) ・ SPEKTR (ロシア) 等 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

(b) 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 | 2014年 予測 | 2016年 予測 | 2017年 予測 |
|-----------|-------|-------|-------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| 販売量（トン） | 2.2 | 2.3 | 2.4 | 2.5 | 2.6 | 3.0 | 3.5 |
| 販売金額（百万円） | 2,640 | 2,760 | 2,880 | 3,000 | 3,120 | 3,600 | 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」

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。フラーレンは、太陽電池素材や医薬・ライフサイエンス分野での市場拡大が見込まれているが、一部の化粧品やスポーツ用品などの採用に留まっている。化粧品については、抗酸化作用などの機能が利用されている。

フラーレンのトップシェアはフロンティアカーボンであるが、1トン未満の生産量と推定される（2013年見込み）。世界需要の40%を占める。日本メーカーの生産ウェイトは、世界需要の75%程度であり、日本での生産が中心となっている。主要メーカーのフロンティアカーボンは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併会社となった。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り、変形関節症や潰瘍性大腸炎など、抗酸化作用（活性酸素を消去する機能）を活かした研究開発が進んでいる。また、汎用添加剤としての使用も進められており、熱可塑性スーパーエンブラでは、0.1%の添加で、転移点を向上することが可能である。

(c) 主な用途

- ・ 潤滑油分野：エンジンオイル添加剤、カーエアコン添加剤、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：有機薄膜太陽電池、燃料電池、コート剤
フロンティアカーボンより、太陽電池向けの高純度フラーレン誘導体、PCBC（フェニル C61 酪酸メチルエステル）を販売している。
- ・ スポーツ用品分野：ボウリングのボール素材、テニスラケット素材、ゴルフクラブ、ゴルフボール、スキーなどのワックス、他
- ・ 化粧品：美白、抗シワ等のスキンケア化粧品、他
- ・ 医薬：抗がん剤、抗ウイルス剤、他
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。
- ・ 研究用サンプル

(d) 研究開発事例

新たな研究開発事例は確認できなかった。

(e) 利用事例

汎用性添加剤として利用されている。熱可塑性スーパーエンブラに、0.1%添加することで、転移点を向上することが可能である。また、難溶解性樹脂への添加により、耐熱酸化性を向上する。

化粧品中のフラーレン含有量は、製品により様々であるが、肌への効果のある配合量は、化粧品全体の1%以上であるとして、基準が設定され、この基準を満たす製品に対しては、

R.S. (ラジカルスポンジ) マーク、を付与することで、製品の差別化が行われている。配合濃度の高いもので、5%という製品もある。

潤滑油用途での含有量は、コスモ石油ルブリカンツ(株)の製品で0.005~10質量%程度、と報告されている。

(f) ナノリスク評価

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。(平成25年度本調査事業報告書より)

b) 単層カーボンナノチューブ (SWCNT)

(a) 製品概要

| サイズ | 直径：0.5nm~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 は一般にナノマテリアル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" style="margin-left: 40px;"> <tr><td>直径</td><td colspan="3">0.5~3 nm (主に 1.4nm)</td></tr> <tr><td>長さ</td><td colspan="3">~10 μm</td></tr> <tr><td>かさ密度</td><td colspan="3">0.02~0.15 g/cm³</td></tr> <tr><td>真密度</td><td colspan="3">1.3~1.4 g/cm³</td></tr> <tr><td>引張り強度</td><td colspan="3">50~70 GPa</td></tr> <tr><td>引張り弾性率</td><td colspan="3">2,000~5,000 GPa</td></tr> <tr><td>熱伝導</td><td colspan="3">2,000~3,000 W/mK</td></tr> <tr><td>屈折率</td><td colspan="3">1.5~1.6</td></tr> <tr><td>製品例 (炭素純度)</td><td colspan="3">EC (>85%)、SO (>90%)、SO-P (>99%)</td></tr> </table> <p style="margin-left: 40px;">出典：(株)名城ナノカーボン社 ホームページ</p> <table border="1" style="margin-left: 40px;"> <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>>90%</td> <td>>90%</td> <td>>90%</td> </tr> <tr> <td>SWNT 炭素含量</td> <td>≥77%</td> <td>≥77%</td> <td>≥70%</td> </tr> <tr> <td></td> <td>(carbon as SWNT)</td> <td>(carbon as SWNT)</td> <td>(carbon as SWNT)</td> </tr> <tr> <td>直径</td> <td>0.7~1.13 nm</td> <td>0.7~0.93 nm</td> <td>0.7~1.3 nm</td> </tr> <tr> <td>長さ</td> <td>300~2,300 nm</td> <td>≥700 nm</td> <td>450~2,300 nm</td> </tr> <tr> <td>融点</td> <td colspan="3">3,652~3,697 °C (文献値)</td> </tr> <tr> <td>密度</td> <td colspan="3">1.7~1.9 g/cm³ at 25 °C (文献値)</td> </tr> </tbody> </table> <p style="margin-left: 40px;">出典：シグマアルドリッチ ジャパン (同) ホームページ</p> | | | 直径 | 0.5~3 nm (主に 1.4nm) | | | 長さ | ~10 μm | | | かさ密度 | 0.02~0.15 g/cm ³ | | | 真密度 | 1.3~1.4 g/cm ³ | | | 引張り強度 | 50~70 GPa | | | 引張り弾性率 | 2,000~5,000 GPa | | | 熱伝導 | 2,000~3,000 W/mK | | | 屈折率 | 1.5~1.6 | | | 製品例 (炭素純度) | EC (>85%)、SO (>90%)、SO-P (>99%) | | | 製品 | SWeNT® SG-76 | SWeNT® SG-65 | SWeNT® CG-100 | 炭素含量 | >90% | >90% | >90% | SWNT 炭素含量 | ≥77% | ≥77% | ≥70% | | (carbon as SWNT) | (carbon as SWNT) | (carbon as SWNT) | 直径 | 0.7~1.13 nm | 0.7~0.93 nm | 0.7~1.3 nm | 長さ | 300~2,300 nm | ≥700 nm | 450~2,300 nm | 融点 | 3,652~3,697 °C (文献値) | | | 密度 | 1.7~1.9 g/cm ³ at 25 °C (文献値) | | |
| 直径 | 0.5~3 nm (主に 1.4nm) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 長さ | ~10 μm | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| かさ密度 | 0.02~0.15 g/cm ³ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 真密度 | 1.3~1.4 g/cm ³ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 引張り強度 | 50~70 GPa | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 引張り弾性率 | 2,000~5,000 GPa | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 熱伝導 | 2,000~3,000 W/mK | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 屈折率 | 1.5~1.6 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 製品例 (炭素純度) | EC (>85%)、SO (>90%)、SO-P (>99%) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 製品 | SWeNT® SG-76 | SWeNT® SG-65 | SWeNT® CG-100 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 炭素含量 | >90% | >90% | >90% | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| SWNT 炭素含量 | ≥77% | ≥77% | ≥70% | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | (carbon as SWNT) | (carbon as SWNT) | (carbon as SWNT) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 直径 | 0.7~1.13 nm | 0.7~0.93 nm | 0.7~1.3 nm | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 長さ | 300~2,300 nm | ≥700 nm | 450~2,300 nm | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 融点 | 3,652~3,697 °C (文献値) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 密度 | 1.7~1.9 g/cm ³ at 25 °C (文献値) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

| | |
|-------|--|
| 性能／特性 | <ul style="list-style-type: none"> ・ Sp² 炭素構造に基づく高強度（鋼鉄の約 100 倍） ・ CNT 構造に基づく高い柔軟性 ・ 軽量である（アルミの半分程度） ・ 均一性が高く分散性にも優れている ・ 結晶性が高くアスペクト比が大きい ・ 熱伝導性がよい（銅の約 10 倍、ダイヤモンドより高い） ・ 耐食性、摺動性が高い ・ 比表面積が大きい ・ 導電性が高い（銅の約 1,000 倍、銀よりも高い） ・ SWCNT の直径とねじれの割合によって、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やバンドギャップ半導体としての挙動を示す。 |
| 製造会社 | <p>【国内】</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ 日本ゼオン（株） ・ （株）名城ナノカーボン ・ （株）マイクロフェーズ ・ 本荘ケミカル（株） <p>【海外】</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ 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）） ・ KH Chemicals（販売：（株）巴工業） ・ CNano Technology（販売：丸紅情報システムズ（株）） ・ South West Nano Technologies（販売：シグマアルドリッチ ジャパン（同）） |

(b) 市場規模

SWCNT は、現時点ではまだ開発段階であり、市場規模は小さい。SWCNT は非常に高価であるため、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。SWCNT の世界需要は、年間約 7 トンと見積もられている（日本ゼオン）。2013 年には、産業技術総合研究所（産総研）がナノテクノロジー最先端材料である SWCNT の製造に関する産総研のシーズ技術（eDIPS 法）を（株）名城ナノカーボンに技術移転し、両者の共同研究により eDIPS 法による SWCNT の工業生産プラントを開発し、量産性を実証した。それまで名城ナノカーボンで製造販売してきた高品質カーボンナノチューブ製造に比べて 100 倍の製造スピード向上を実現したものであり、この成果に基づき、名城ナノカーボンは、国産としては初めて化学気相成長（CVD）法で合成された SWCNT を 2014 年に上市する予定としている。また、日本ゼオンが産総研で開発された「スーパーグロース法」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 99%以上の SWCNT の生産を可能にした。これにより、従来法では、1 g 程度／日の生産量であったが、100~150g／時間で、600 g／日を達成可能となった。現在、SWCNT は 10 万円/g 以上で非常に高価であるが、こうした供給体制が整うことにより、高品質で高純度の試料を大量に研究開発用途の市場への投入が可能となるため、SWCNT の実用化研究が加速することが期待されている。

※ eDIPS 法：改良直噴熱分解合成法（enhanced Direct Injection Pyrolytic Synthesis method）。化学気相成長（CVD）法の一つである気相流動法をさらに進化させた触媒/気体接触反応法の一つで、基板を用いない連続法によりカーボンナノチューブを合成する方法。これまでカーボンナノチューブを気相流動法で合成した際に不可避であった不純物の混入が、生成される SWCNT の量と比較して非常に少ないため、精製がほとんどいらない連続カーボンナノチューブ合成技術である。

※ 化学気相成長（CVD）法：さまざまな分解反応など各種化学反応を利用して原料とな

る物質から化学種を発生させ、それを基板や触媒に供給して、それらの表面あるいは気相中で目的とする物質を製造する技術。製造コストが低い／製造速度が速い／製造規模拡大が容易であるといった特徴を持ち大量生産に向いていることから、シリコン系半導体プロセスでの薄膜製造など工業的に広く用いられている。

(c) 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す。

- ・ エレクトロニクス分野：透明導電膜、トランジスタ、LSI配線、薄膜半導体
- ・ エネルギー分野：リチウムイオン電池、キャパシタ、燃料電池
- ・ マテリアル：導電性塗料／樹脂、導電性ペーパー／繊維、強化樹脂／強化金属、放熱部材
- ・ バイオ：細胞培養、バイオセンサー、ドラッグデリバリー
- ・ 構造材料
- ・ 医療分野

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み合わせによって、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。

(d) 研究開発事例

① カーボンナノチューブの熱を電気エネルギーに変換する性能の発見

開発者：首都大学東京 理工学研究科 真庭豊 教授、東京理科大学 工学部 山本貴博 講師、産業技術総合研究所 ナノシステム研究部門 片浦弘道 主席研究員 研究チーム
開発機構：首都大学東京、東京理科大学、産業技術総合研究所

概要：SWCNTは金属型(m-SWCNT)と半導体型(s-SWCNT)の2種類に大別されるが、本研究では、s-SWCNTを高純度に濃縮する技術を用いることで、m-SWCNT/s-SWCNTの存在比を制御したフィルム状の材料を開発した。その結果、s-SWCNTの割合によって、熱を電気(温度差を電圧)に変換する効率を表すゼーベック係数Sが10倍以上変化することを確認した。最も高純度のs-SWCNT材料では、s-SWCNTの混合比が約67%の従来型SWCNTの約2.8倍、実用Bi₂Te₃系熱電材料に匹敵する170 μ V/Kが得られた。また、単位面積、単位温度差当たりの発電電力の尺度となるパワーファクターPが、従来型SWCNTの約4倍となった。この結果は純度が違うSWCNT材料を組み合わせるだけで、容易に熱電変換素子を作製可能であることを意味する。さらに、ドーパ剤を注入することにより、従来型SWCNTにドーパした場合のパワーファクターの約4倍である108 μ W/K^{2m}が得られることが分かった。さらに、この電圧発生には、SWCNT間の結合部分が重要な役割を担うことを理論計算により見いだした。今後、SWCNTの耐熱性や柔軟性などの優れた特徴を活かし、高性能の新規熱電変換素子の開発につなげていく予定である。

※ゼーベック効果：物体の両端に温度差を与えると、そこに電圧(起電力)が発生する現象。単位温度差(1K、1 $^{\circ}$ Cなど)を与えたときに発生する電圧をゼーベック係数Sと呼ぶ。Sが大きいほど同じ温度差でも大きな電圧が得られる。また、温度差が大きいほど大きな電圧が得られる。Sは材料の種類に依存して、その大きさや符号(プラスの電圧が発生するか、マイナスの電圧が発生するか)が異なる。実際の熱電変換素子は、Sが違う2種類以上の材料を組み合わせられて構成されている。

② シリコン上・超高速のカーボンナノチューブ発光素子開発

開発者：慶應義塾大学 理工学部 物理情報工学科 牧 英之 准教授

開発機構：慶應義塾大学

概要：カーボンナノチューブ薄膜を用いた発光素子によって、高速変調が可能な超小型発光素子をシリコンチップ上で作製することに初めて成功した。本素子は、カーボンナノチューブ薄膜を化学気相成長法でシリコンチップ上に成長させ、その薄膜に電極を形成するという簡単なプロセスで作製している。作製した素子に電圧を印加することで、ジュール加熱による黒体放射で発光する。今回、ほとんどのカーボンナノチューブが基板に接触した薄い薄膜を用い、発生した熱を速やかに基板に逃がす素子構造を実現することで、従来の金属フィラメントによる電球と比べて 100 万倍以上高速となる 1 Gbps での高速変調や半値幅 140ps のパルス光発生の発生に初めて成功した。また、発光機構の理論的な解明も進め、理論的には 10Gbps 以上の高速変調が可能であることを示した。本研究で開発したシリコンチップ上での超高速・超小型カーボンナノチューブ発光素子は、シリコン上での高集積な光源と光インターコネクトや光・電子集積回路の実用化へ大きく貢献することが期待される。また、本成果は、白色の超短パルス光を発生させることが可能であり、スーパーコンティニウム光などに代わるワンチップの白色パルス光源として微小分析装置等への応用も期待される。

③ 単層カーボンナノチューブ薄膜トランジスタで世界最高レベルの移動度を達成

開発者：東レ株式会社

開発機構：東レ株式会社

概要：NEDO プロジェクトの成果である、半導体純度を大幅に高めた単層 CNT と独自に開発した半導体ポリマーを複合化することで、高い半導体純度の品質を維持しながら、SMCNT の均一分散を実現し、単層カーボンナノチューブ薄膜トランジスタ (Carbon Nano-Tube Thin Film Transistor : 以下「CNT-TFT」) において、塗布型 TFT としては世界最高レベルとなる移動度 $13 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、オンオフ比 106 を達成した。本移動度は、半導体純度を高める前の SWCNT に比べ 5 倍以上、従来のアモルファスシリコン比で 10 倍以上であり、SWCNT の半導体ポテンシャルを十分に引き出した結果と考えられている。また、金属型 CNT による電極間の短絡可能性が大幅に低下したことで安定した特性が得られるようになり、素子間のバラツキが小さくなった。

今後、2016 年近傍での実用化を目指し、塗布型半導体としての技術確立を進めていく、としている。

④ カーボンナノチューブを高分散させるディスク状イオン液晶の開発

開発者：産業技術総合研究所 電子光技術研究部門 メゾ構造型序グループ Kim Yeji

協力研究員、阿澄玲子 研究グループ長、近松 真之 主任研究員

開発機構：産業技術総合研究所

概要：これまで CNT は、ドデシル硫酸ナトリウムなどの界面活性剤に分散し、スピニング法やスプレー法により成膜されていた。しかし、これらの方法は、材料の無駄が多く、ロール・ツー・ロール法などの量産性の高い連続製造が困難である。今回、eDIPS 法による高品質の SWNT を用いて、新たに成膜性に優れ、高濃度・高粘度の CNT インクを開発した。今回開発した作製法は、室温、大気中で成膜できる溶液プロセスであるため、1) ロール・ツー・ロール法による大面積化、量産化、2) ナノメートルレベルの膜厚制御、3) 多層積層、4) スクリーン印刷法によるパターン印刷、が可能という利点がある。しかも、製造工程における設備投資を抑えられる。また、今回開発した CNT 透明導電フィルムは、真空や高温プロセスを必要とせず、省資源、省エネ、かつ室温で成膜できる溶液プロセスで作製できる。この透明導電フィルムは、基材フィルムの透過率に対して 89~98 %

の透過率のとき、表面抵抗率 $68\sim 240 \Omega/\square$ という、ウェットコーティング法による透明導電フィルムとしてこれまでに報告されたものと比較して世界最高レベルの透明性と導電性を持つ。また、CNT 特有の屈曲性や密着性により、耐屈曲性、耐衝撃性に優れ、折りたたむことができる。CNT 特有の柔軟性や密着性により、CNT を用いた透明導電フィルムは耐屈曲性や耐久性に優れていると期待される。今回開発した CNT 透明導電フィルムは折り曲げた状態でも導電性を維持できた。また、PEN (ポリエチレンナフタレート) 基材上の CNT 透明導電フィルムを用いて屈曲試験を行ったところ、屈曲半径 10 mm で 20 万回屈曲させても導電性が保持されていた。さらに屈曲半径 2 mm での屈曲試験では 5 万回の屈曲で基材が破断するまで導電性が保持された。さらに、今回開発した CNT 透明導電フィルムを用いて抵抗式タッチパネルを作製した。今回開発した CNT 透明導電フィルムを用いたタッチパネルは、公共施設、病院、店舗、イベント会場などで、コンピューターの操作に不慣れな年配者や子どもでも、欲しい情報を簡単に得られるインターフェイスとして、幅広く活用できると期待される。

- ※ Ω/\square : オーム・パー・スクエア。物質表面における電気抵抗を表す単位
- ※ ロール・ツー・ロール法: ロール状に巻いた基材を送り出して表面に目的物質を成膜・印刷し、再びロールに巻き取る生産性に優れた製造法
- ※ eDIPS 法: 直噴熱分解合成法 (Direct Injection Pyrolytic Synthesis Method) を改良したカーボンナノチューブの合成法。化学気相成長法 (CVD 法) の 1 種で、触媒 (前駆体を含む) と反応促進剤を含む含炭素原料をスプレーなどで霧状にして高温の加熱炉に導入し、流動する気相中で単層カーボンナノチューブを合成する量産方法で気相流動法とも呼ばれる。eDIPS 法は、分解特性の異なる 2 種類以上の炭化水素原料をそれぞれ独立に制御することにより、直径 2 nm 以下の単層カーボンナノチューブの直径を精密制御できる。

⑤ 塗工・印刷可能な単層カーボンナノチューブコート剤の開発

開発者: 単層 CNT 融合新材料研究開発機構 (TASC) / 産業技術総合研究所 (産総研) ナノチューブ応用研究センター 梶賢治 TASC サブプロジェクトリーダー / 産総研首席研究員、TASC / 産総研ナノチューブ応用研究センター スーパーグロース CNT チーム 桜井俊介 TASC 研究員 / 産総研主任研究員

開発機構: 単層 CNT 融合新材料研究開発機構 (TASC)、産業技術総合研究所

概要: NEDO のプロジェクト「低炭素社会を実現する革新的カーボンナノチューブ複合材料開発プロジェクト」(平成 22~25 年度)において、TASC と産総研は、カーボンナノチューブ (CNT) を溶媒中に高濃度で分散させることによって、基板上に塗工・印刷が可能な単層 CNT コート剤を得ることに成功し、単層 CNT を、一定の厚さを保った上で大面積厚膜を塗工する技術や、単層 CNT の微細パターンの成形を低コストに印刷する技術を開発した。これらの技術を用いることで、電池用電極部材などをはじめとする様々な製品に低コストで単層 CNT を利用することが可能になる。

⑥ 99%純度の半導体性単層カーボンナノチューブの選択的分離可能な脱着型可溶化剤の創製

開発者: 九州大学大学院工学研究院 / カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所 中嶋直敏 教授、九州大学大学院工学研究院 利光史行 特任助教 研究グループ

開発機構: 九州大学

概要: 「ダイナミック超分子配位化学」に基づき、「結合生成-解離」が可逆的に制御できる超分子錯体に着目し、新たに分子設計、合成した有機配位子と、コバルト、ニッケル、亜鉛、及び銅イオンからなる超分子金属錯体型可溶化剤を開発した。ここでは、半導体性単層 CNT を選択的に抽出するポリフルオレンの骨格に、金属錯体による一次元ポリマー

化部位を導入したことで、ポリフルオレンに比べて約 10 倍という、有機溶媒中では世界最高レベルの可溶化量を達成した。これは、超分子錯体の形成が、CNT の表面で逐次的に伸長される現象を巧みに利用したためである。この金属錯体型可溶化剤は、酸を加えることで簡単に分解するように設計されており、半導体性単層 CNT の表面から完全除去できることが、各種評価法により明らかになった。また、取り除いた可溶化剤は、アルカリで中和の後、再利用することが可能である。本研究は、ダイナミック超分子配位化学に基づいて分子設計した、「結合生成－解離」が可能な超分子金属錯体型可溶化剤による半導体性単層 CNT の高効率選択的可溶化と、可溶化剤の完全除去を示した初めての研究である。

(e) 利用事例

帝人では、カーボンナノファイバーを、液晶状態の CNT を配向紡糸し、100% CNT の連続繊維を開発し、CNT ヤーンとして、軽量データケーブルや、配線アンテナ、耐熱・耐食微細配線に利用している。

(f) ナノリスク評価

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 フィルタの検査では 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。

(平成 25 年度本調査事業報告書より)

c) 多層カーボンナノチューブ (MWCNT)

(a) 製品概要

| | |
|------|---|
| サイズ | 直径：30 ～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 | <ul style="list-style-type: none"> 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、その静止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。 |

| | | | | | | |
|------------------------------|---|--------------------------|-------|-------|--------|---------------|
| | 1) 一般的な多層カーボンナノチューブ | | | | | |
| | 項目 | 単位 | 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 | |
| | かさ密度 | g/cm ³ | 0.007 | 0.012 | 0.014 | 沈降嵩密度法 (HCC法) |
| | 真密度 | g/cm ³ | 2.1 | 2.1 | 2.1 | ピクノメーター |
| | 比表面積 | m ² /g | 28 | 17 | 14 | Ni 吸着法 |
| | D/G 比 | — | 0.1 | 0.1 | 0.1 | ラマン分光光度法 |
| | 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 | |
| 出典：保土ヶ谷化学工業（株）カタログデータ | | | | | | |
| | 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である。 | | | | | |
| | | 項目 | 24PS | AR10 | | |
| | | 外径 (nm) | 70~80 | 70~80 | | |
| | | 長さ (μm) | 5 | 1 | | |
| | | 比表面積 (m ² /g) | 50 | 70 | | |
| | | かさ密度 (m ² /g) | 0.05 | 0.23 | | |
| | 粉体低効率 (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 | | | | | | |
| 性能／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"> ・ 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。 ・ 導電性：銅と比べ、約 1,000 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得ることができる。ただし、電気伝導に寄与するのは外層のみで、内側の層は関与しない。 ・ 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 2,300°C 程度の耐熱性がある。 ・ 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。 ・ 化学的安定性：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。 | | | | | |
| 製造会社 | <p>【国内】</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ 昭和電工（株） ・ 保土ヶ谷化学工業（株） ・ GSI クレオス（株） | | | | | |

| |
|---|
| <ul style="list-style-type: none"> ・ 宇部興産 (株) ・ 本荘ケミカル (株) ・ 三菱マテリアル (株) ・ 東レ (株) ・ 名城ナノカーボン 【海外】 <ul style="list-style-type: none"> ・ 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)) |
|---|

(b) 市場規模

MWCNT の世界市場規模推移及び予測

| | 2010 年 | 2012 年 | 2013 年 見込 | 2014 年 予測 | 2016 年 予測 | 2017 年 予測 |
|------------|--------|--------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| 販売量 (トン) | 150 | 150 | 170 | 185 | 215 | 230 |
| 販売金額 (百万円) | 2,700 | 1,700 | 3,100 | 3,400 | 4,000 | 4,300 |

※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」

MWCNT の NBCI 会員企業の製造量

| | 2011.年度 | 2012 年度 | 2013 年度 |
|----------|---------|---------|---------|
| 製造量 (トン) | 108 | 101 | 46 |

出典：経済産業省ナノマテリアル情報提供シート

上記のように、MWCNT の 2012 年度の世界需要は 150 トンと推定され、年々拡大傾向にあると予測されている (富士キメラ総研「2013 年 微粉体市場の現状と将来展望」)。一方、国内で経済産業省に報告されたナノマテリアル情報提供シートによれば、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 2011 年度から年々減少しており、2013 年度には 2012 年度の半分以上にまで製造量が減少している。国内主要企業による MWCNT 製造量の急激な減少は、最近の動物試験の結果、CNT が発がん性をもつ可能性が示唆されたことによる影響も考えられる。

(c) 主な用途

- ・ エレクトロニクス分野
- ・ エネルギー分野：リチウムイオン電池電極添加剤、キャパシタ、燃料電池
- ・ マテリアル：導電性塗料／樹脂、導電性ペーパー／繊維、強化樹脂／強化金属、放熱部材
- ・ バイオ：細胞培養、バイオセンサー、ドラッグデリバリー
- ・ ナノテクノロジー：走査型プローブ顕微鏡、マニピュレーション

(d) 研究開発事例

① 多層カーボンナノチューブの高い触媒活性を発見

開発者：東京工業大学大学院総合理工学研究科 脇慶子 准教授

開発機構：東京工業大学

概要：多層カーボンナノチューブは安定性や導電性に優れているため、電池の空気極 (正極) の触媒または触媒担体として用いられているが、電気化学反応に最も重要なエッジ (欠陥) の構造制御が十分にされていない。また、欠陥の電子構造への影響や触媒活性への役割なども解明されていない。脇准教授らは、酸化物微粒子の触媒活性により、多層カーボ

ンナノチューブの炭素を酸化させ、壁に穴を開けることによって多層カーボンナノチューブに欠陥構造を形成した。この手法は従来の気体あるいは液体酸化剤を用いた処理法とは異なり、ナノオーダーの細孔の形成が可能であり、細孔以外の壁の結晶性を高く保ちながら（電気伝導性が高く）、かつ活性に寄与するエッジサイトを高濃度に制御可能である。欠陥形成に用いた酸化コバルト触媒は酸性溶液中で容易に除去できるため、欠陥制御された高純度の多層カーボンナノチューブ（DMWNT）を得ることができる。炭素の酸化によってエッジに形成された酸素官能基をアルゴン雰囲気や真空中で加熱・除去した炭素欠陥を持つ多層カーボンナノチューブ（DMWNT-Ar900）が高い触媒活性を発現することを確認した。電流電圧（CV）測定の結果、酸素還元反応の開始電位が約 0.3V シフトし、可逆水素電極に対して 0.73V 程度であることがわかった。1.85mg/cm² の DMWNT-Ar900 触媒を空気極に用いた発電実験では、0.74V の開放起電力と 100mW/cm² 以上の最大出力が得られた。これは金属や窒素を添加していない炭素電極としては最も活性の高いものである。

多層カーボンナノチューブの作製及び欠陥形成のために用いた触媒の残存不純物（鉄、コバルト）による反応活性への寄与を明らかにするため、バインダーフリーの紙状電極を作製し、酸性溶液中で活性測定後の電極を回収して評価した。触媒活性の測定前後の不純物濃度を測定した結果、測定前に極めて低い濃度の鉄とコバルト（0.02 原子%以下）不純物しか含まれない電極は、酸性溶液中の活性測定後にさらに大幅に減少したことが分かった。鉄とコバルトはそれぞれ測定前の約 1/7 と 1/17 に減少したにも関わらず、高活性に変化が見られなかったことから、これらの不純物が活性に寄与している可能性は低いと結論づけられた。従来は炭素のみでは高活性が得られず、金属や窒素の添加が必須だと考えられてきたが、今回の研究成果により炭素の欠陥が触媒活性の発現に重要な役割を果たしていることが示唆された。炭素のみで鉄や窒素を含むカーボンアロイなどと同等の活性が得られ、炭素系触媒の反応メカニズムの理解や最適構造設計の手掛かりとなることが期待される。

(e) 利用事例

新たな利用事例は確認できなかった。

(f) ナノリスク評価

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¹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。

（平成 25 年度本調査事業報告書より）

¹ 厚生労働省：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紛糸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）

d) グラフェン

(a) 製品概要

| サイズ | 厚さ：約 0.335nm（1層分、炭素原子1個分に相当） 形状：葉身形状（1層）が1～10層重なったもの | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---------|--|--------------------------------------|--------------------------------------|-----|-----------------------------|----|---------|----|----------------------------|-----|---------------------|-----------------|-----------------|----|---|-------|-------|------|-----------------------|----------------------|-----------------------|---------|---------------|----------------|------|------|-----------|------------------|------------|-------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| 形状 | ごく薄のシート状 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 計測技術 | TEM、SEM | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 物性 | <p>・ グラフェンは、炭素同素体の1つで、炭素原子が六角形のメッシュ状に整列した、原子1個分の厚みしかないシートであり、グラフェンが多層に積み重なったものがグラファイトである。各炭素原子の4個の価電子は3個の sp^2 混成軌道と $2p_z$ 軌道に分布し、$2p_z$ 軌道を占める価電子は自由電子となって、シート内を自由に行き来しているため、バンドギャップのない半導体または半金属とみなされる。電子移動度の大きさからポストシリコンとして着目されるほか、化学的に安定で機械的強度にも優れ、様々な用途開発への応用が期待される。</p> <table border="1" data-bbox="604 759 1176 896"> <tr> <td>製品名</td> <td>xGnP® Graphen Nanoplatelets</td> </tr> <tr> <td>融点</td> <td>3,600°C</td> </tr> <tr> <td>比重</td> <td>0.03～0.1 g/cm³</td> </tr> </table> <p>出典：XG Sciences HP</p> <table border="1" data-bbox="387 956 1393 1285"> <thead> <tr> <th>製品名</th> <th>高比表面積グラフェンナノパウダー3nm</th> <th>グラフェンナノパウダー12nm</th> <th>グラフェンナノパウダー60nm</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>純度</td> <td>—</td> <td>99.2%</td> <td>98.5%</td> </tr> <tr> <td>比表面積</td> <td>510 m²/g</td> <td>80 m²/g</td> <td><15 m²/g</td> </tr> <tr> <td>平均フレーク厚</td> <td>1.6nm（3分子層未満）</td> <td>12nm（30～50分子層）</td> <td>60nm</td> </tr> <tr> <td>平均粒径</td> <td>～10μm（側部）</td> <td>～4.5μm（1.5～10μm）</td> <td>～3-7μm（側部）</td> </tr> <tr> <td>電気抵抗率</td> <td>$3.78 \times 10^{-2} \Omega/\square$</td> <td>$2.36 \times 10^{-3} \Omega/\square$</td> <td>$2.93 \times 10^{-3} \Omega/\square$</td> </tr> </tbody> </table> <p>出典：イーエムジャパン（株）HP</p> | | | 製品名 | xGnP® Graphen Nanoplatelets | 融点 | 3,600°C | 比重 | 0.03～0.1 g/cm ³ | 製品名 | 高比表面積グラフェンナノパウダー3nm | グラフェンナノパウダー12nm | グラフェンナノパウダー60nm | 純度 | — | 99.2% | 98.5% | 比表面積 | 510 m ² /g | 80 m ² /g | <15 m ² /g | 平均フレーク厚 | 1.6nm（3分子層未満） | 12nm（30～50分子層） | 60nm | 平均粒径 | ～10μm（側部） | ～4.5μm（1.5～10μm） | ～3-7μm（側部） | 電気抵抗率 | $3.78 \times 10^{-2} \Omega/\square$ | $2.36 \times 10^{-3} \Omega/\square$ | $2.93 \times 10^{-3} \Omega/\square$ |
| 製品名 | xGnP® Graphen Nanoplatelets | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 融点 | 3,600°C | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 比重 | 0.03～0.1 g/cm ³ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 製品名 | 高比表面積グラフェンナノパウダー3nm | グラフェンナノパウダー12nm | グラフェンナノパウダー60nm | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 純度 | — | 99.2% | 98.5% | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 比表面積 | 510 m ² /g | 80 m ² /g | <15 m ² /g | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 平均フレーク厚 | 1.6nm（3分子層未満） | 12nm（30～50分子層） | 60nm | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 平均粒径 | ～10μm（側部） | ～4.5μm（1.5～10μm） | ～3-7μm（側部） | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 電気抵抗率 | $3.78 \times 10^{-2} \Omega/\square$ | $2.36 \times 10^{-3} \Omega/\square$ | $2.93 \times 10^{-3} \Omega/\square$ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 性能／特性 | <ul style="list-style-type: none"> ・ 電子移動度：最も大きい物質の1つで、室温で 15,000cm²/Vs ・ 高い熱的・化学的安定性 ・ キャリア運動の相対論性 ・ 熱伝導性：現在知られる物質の中で最大（室温） ・ 電気伝導度：現在知られる物質の中で最大（室温）。バンドギャップをもたず金属的な電気伝導を示す。シートを2枚重ねて垂直電場を加えるとバンドギャップが生じる。 ・ 重量：現在知られる物質の中で最軽量 ・ 強度：現在知られる物質の中で最も丈夫な物質。同じ厚さの鉄シートの約100倍の強度 ・ 引張り強度：0.1%グラフェン含有ポリエチレンの引張り強度は、ポリエチレン単体の約5倍。 ・ 光透過性：単層グラフェンは可視光に対してほぼ透明（透過度 98%）。分散の仕方により、光透過性が大きく異なる。0.1%グラフェン含有ポリエチレンでも分散が良いと、光を透過しないが、分散が悪いと光を透過する。 ・ ガスバリア性：六角形の結晶格子構造の炭素間結合距離が 0.1nm 程度であるために、水素分子や He 分子であっても透過できない。 ・ 疎水性である | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

| | |
|------|--|
| 製造会社 | <p>【国内】</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ グラフェンプラットフォーム（株） ・ （株）インキュベーション・アライアンス ・ 東芝（株） ・ （株）ニューメタルスエンドケミカルスコーポレーション（XG Science 社、Nanointegris 社製など） ・ イーエムジャパン（株） <p>【海外】</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ XG-Science（インド） ・ Angstrom（米国） ・ Vorbeck（フランス） |
|------|--|

(b) 市場規模

グラフェンの世界市場規模推移及び予測：グラフェンインクベース

| | 2010年 | 2012年 | 2013年 見込 | 2014年 予測 | 2015年 予測 | 2016年 予測 | 2017年 予測 |
|-----------|-------|-------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| 販売量（トン） | 0 | △ | 1 | 5 | 20 | 100 | 250 |
| 販売金額（百万円） | 0 | △ | 100 | 350 | 1,000 | 4,000 | 7,500 |

※販売金額はメーカー出荷ベース

出典：(株)富士キメラ総研「2014年 高機能添加剤・ハイブリッドマテリアルの将来展望」

グラフェンインクは2013年に1トン、1億円程度の市場規模とみられる。本格的な採用事例は少なく、研究開発中の事案が多い。2014年以降に市場が急拡大する見通しとされ、塗料や潤滑油、放送用フィルムなどの展開から市場が開始され、その後、ゴムや樹脂成形品関連で強度を要求するアプリケーションに対して拡大していくものと見込まれている。また、2015年以降は、プリントドエレクトロニクス向けの電極材料での採用を目指しており、こういったアプリケーション展開により、2017年までに市場規模は75億円規模まで拡大するものと予測されている（富士キメラ総研「2014年 高機能添加剤・ハイブリッドマテリアルの将来展望」）。

また、グラフェンの世界的な市場は、主に、Angstrom、XG-Science、Vorbeckの3社であるが、各社の2015年1月時点での年間生産量は、それぞれ300トン、80トン、40トンである（各社ホームページ、Applied Graphene Materials Needs Sales-Nalyze）。全世界では、2013年時点で年間80トンであるが、2017年には年間400トンまで増加すると予測されている（Applied Graphene Materials Needs Sales-Nalyze）。

国内でも、2015年の年間販売量240トンが期待されている（グラフェンプラットフォーム ヒアリング）。

製造コストは、天然素材が原料であることから、数百円/kgと安価であり、人工的に製造されるCNTの製造コストの1/100程度である。なお、コンポジット開発では、分散をよくすることで添加量を少量に抑える（低濃度）ことができるが、均一分散を実現するのは高い技術力が必要となる。

(c) 主な用途

2013年時点での主な用途は以下のとおりである；

- ・ コンポジット（樹脂・ゴム分野）：フィルム包材（ラップ、真空パック）、構造部材、ギア、タイヤ、ガスケット
樹脂に0.1～0.5%添加することで、強度を30～40%向上させることができる。樹脂に添加することで、強度や帯電防止機能のほかに、抗菌性や酸素バリア性があることから、フィルムや樹脂成形品に対しての機能性アップアイテムとして注目される。
- ・ エレクトロニクス（電気電子分野）：透明電極（タッチパネル、太陽電池、LED）、電池負極材、RFIDタグ、光電変換素子、超高速トランジスタ、テラヘルツ発振素子、パワー半導体
- ・ 電池（エネルギー分野）：リチウムイオン電池負極材、空気酸化電池、燃料電池用Pt触媒代替、キャシター、太陽電池、など

そのほか、以下のような用途でも使用されている；

- ・ 塗料・潤滑油分野：エンジンオイル、塗料
グラフェンを添加するだけで潤滑性が得られるという特性を有する。
- ・ 放熱素材：放熱シート、放熱グリース、ヒーター、放熱板
- ・ バイオ・生体：人工網膜、バイオセンサー、生体膜
- ・ その他：海水淡水化膜
海水淡水化膜として、脱塩処理が可能であるとの研究事例がある。グラフェンの膜における孔のサイズをコントロールすることで、透過／非透過物質の選択を行うことが可能である。

(d) 研究開発事例

① 高い電気伝導性を持った3次元グラフェンの開発

開発者：東北大学 原子分子材料科学高等研究機構 伊藤良一 助教、陳明偉 教授らグループ

開発機構：東北大学

概要：化学気相蒸着法を用いてナノ多孔質ニッケルの表面にグラフェンを成長させることにより、ナノ多孔質ニッケルの幾何学構造を維持した新規材料「3次元ナノ多孔質グラフェン」を作成した。3次元ナノ多孔質グラフェンを拡大した高解像度電子顕微鏡像から、実際の3次元構造を原子レベルで捉えることに成功した。この観察より、平坦部分は6員環の炭素原子が規則的に配列しており、曲率部分は5員環や7員環の構造が混ざって曲面を作っていることが明らかとなった。また、この3次元ナノ多孔質グラフェンの物性を測定した結果、3次元構造を持っているグラフェンは2次元グラフェンの特徴を引きついでいることがわかった。さらに、移動度の温度依存性は、高温になるにつれて移動度が減少しているが、室温で $200\sim 400\text{cm}^2/\text{Vs}$ の値を示し、2次元グラフェンより少し低い程度であることがわかった。本研究で得られた3次元ナノ多孔質グラフェンは今までグラフェンを商品化しようとする際に大きな問題とされていた体積あたりの性能を劇的に向上させる可能性を秘めている。

② ジグザグ型グラフェンナノリボンの作製に成功

開発者：東北大学 原子分子材料科学高等研究機構 パトリック・ハン 助教、一杉太郎 准教授 研究グループ

開発機構：東北大学

概要：グラフェンは、炭素原子が蜂の巣状に並んだ厚さ原子1層分の物質で、電子移動度が高いため、透明導電膜や超高速トランジスタなどの応用に向けて、非常に活発な研究が世界中で展開されている。特に、ナノスケールサイズでリボン状にしたグラフェンナノリ

ボンは、エッジの形状がジグザグ型かアームチェア型かで、電気伝導性や磁性などの物性が大きく異なることが期待されている。しかし、ジグザグ型のエッジの作製はきわめて難しく、2種類のエッジを造り分けることができないために、未だに物性の違いを検証することができなかった。研究グループは、分子の合成によりエッジ制御を行うため、二臭化ビアントラセン化合物という分子を銅基板上にばらまき、500°Cで10分程度基板を保った。その後、原子1つ1つが識別可能な走査型トンネル顕微鏡を活用して生成する分子を観察すると、ジグザグ型のエッジを有するグラフェンナノリボンが生成していることを確認した。銅基板の表面上に炭素原子が望む方向に連なり、エッジ形状を制御するように、特異的な化学反応が起きていることがわかった。この成果により、グラフェンのエッジ形状による物性の違いを検証するなどの研究を進めることが可能となり、グラフェンを使った新規エレクトロニクスデバイスやスピントロニクスデバイス創製につながることを期待される。

③ 樹脂の高機能化用グラフェン添加剤「グラフェンナノハイブリッド®」の開発

開発者：グラフェンプラットフォーム（株）

開発機構：グラフェンプラットフォーム（株）

概要：グラフェンプラットフォーム（株）は、世界初となる量産用のグラフェン樹脂添加剤「グラフェンナノハイブリッド®」を開発した。本製品は、樹脂の成形時に添加使用することにより、グラフェンが元来もっている高強度、高伝導性、高電気伝導性などの極めて優れた物性が樹脂に付与され、新しいハイブリッド高機能化樹脂が得られる。同添加剤は、ベース樹脂中にグラフェンを高濃度（5～20重量%）に閉じ込めたマスターバッチ形態になっているので、供給・成形面の取扱いが容易になる。

④ グラフェンの物性制御に向け新しい「炭素-酸素結合」の構造を解明

開発者：(独) 理化学研究所 Kim 表面界面科学研究室 鄭載勳 (ジョン ジェフン) 国際特別研究員、林賢燮 (リン ヒョンシヨブ) 国際特別研究員、吳準杓 (オ ジュンピョウ) 基礎科学特別研究員、金有洙 (キム ユウス) 准主任研究員、ら研究チーム

開発機構：(独) 理化学研究所

概要：金属電極に接触した「酸化グラフェン」の化学構造を理論的に調べ、「エノラート」構造という高い反応性の化学種であることを発見した。酸素と反応することでつくる酸化グラフェンは、汎用性の高さや他の官能基への拡張性が優れるため注目されている。しかし、形成される「炭素-酸素結合」がどのような構造をもっているかは未だ明らかではなく、これまでは、酸素原子がグラフェン表面の炭素原子2つと結合している「エポキシ」構造であるという説が有力と考えられていた。研究チームは、密度汎関数理論という高精度の理論計算を行い、銅などの金属電極にグラフェンが接触した場合について、酸化反応の反応性、生成物の構造安定性、および電子物性の詳細を調べた。その結果、接触しているグラフェンを酸化させると、酸素原子1つがグラフェン炭素原子1つと結合している「エノラート」構造が、「エポキシ」構造より安定に生成されることを明らかにした。今回の成果により、体系的にグラフェン表面の化学修飾が行えるようになる。今後、他の官能基への展開も可能になり、多様な物性制御が実現できると期待できる。

⑤ グラフェン NEMS 素子の動作原理検証に成功

開発者：北陸先端科学技術大学院大学 マテリアルサイエンス研究科 水田博 教授、Jian Sun 博士研究員

開発機構：北陸先端科学技術大学院大学

概要：2層グラフェン（原子2層厚の炭素原子シート）膜で作成した両持ち梁を機械的に上下させて動作する電子機械スイッチの原理検証に世界で初めて成功した。現在のIT技術は、シリコン集積回路の基本素子であるMOSFET（金属酸化物半導体電界効果トラン

ジスタ)の堅調な微細化に支えられ発展を遂げてきた。最新のマイクロプロセッサでは、10億個を超える膨大な数の高速MOSFETをチップに集積することで、大量のデータを瞬時に計算・処理している。しかし、この半導体微細化の追求に伴って、MOSFETのオフリーク電流(トランジスタをスイッチオフした状態での漏れ電流)の増大が深刻な問題となっている。オフリーク電流によりシステム待機時の消費電力(スタンバイパワー)は急増し、現代の集積回路システムにおいてはシステム稼働時の消費電力(アクティブパワー)と同等の電力消費となっている。スタンバイパワーを低減するために、現在、デバイス・回路・システム全てのレベルにおいて様々な対策が検討されている。デバイスレベルでは、トンネルトランジスタやインパクトイオン化MOSFETなどいくつかの新原理のスイッチングトランジスタが提案され、研究開発が進められているが、未だ従来のMOSFETを凌駕するオフリーク電流特性を実現するには至っていない。これに対して、水田らの研究チームは、2004年に発見された新材料グラフェンをベースとしたナノメータスケールでの電子機械システム(Nano Electro-Mechanical Systems: NEMS)技術による新原理のスイッチングデバイスを提案している。今回、その第一段階として、2層グラフェンで形成した両持ち梁を機械的に上下させる2端子型のグラフェンNEMSスイッチを作製し、低電圧で繰り返しスイッチング動作させることに成功した。グラフェン両持ち梁の下部に設けた制御電極に電圧を印加すると、両持ち梁は静電的な引力で機械的に下方に引き寄せられ、制御電極表面に接触した瞬間、スイッチがオンする。スイッチング電圧は約1.8Vと従来のシリコンを用いたNEMS素子と比較すると1桁以上低電圧であり、また、複数回のスイッチング動作を繰り返しても、スイッチング電圧の値は安定していた。スイッチオフ時において、グラフェン梁は下部電極から物理的に切り離されることから、従来のMOSFETで問題となるオフリーク電流をシャットアウトすることが可能である。一方、スイッチオン時においては、グラフェンの高いキャリア移動度によって非常に高いオン電流が実現されることから、超高速・低消費電力システムの新たな基本素子として大いに期待される。

(e) 利用事例

グラフェンの使用量は、コンポジットへの添加量や用途に応じて大きく変化する。例えば、スマートフォンのタッチパネルにグラフェンを使用した場合には、約200kg/1億台、であり、スマートフォンの電池に1%グラフェンを付与した場合には、約20万kg/1億台(200トン/1億台)となり、コンポジットへの使用が拡大すると、グラフェンの市場規模は数万トン規模となる。

また、三菱鉛筆(株)が特許出願している、ナノグラフェンを鉛筆芯に利用した製品では、含浸処理により得られる鉛筆芯中へのナノ粒子の含有量は、0.001~5%程度である。

そのほか世界では、グラフェンの開発に非常に盛んであり、以下のような利用開発が進められている。

① 超断熱素材へのグラフェン添加(スウェーデン)

超断熱素材にグラフェンを添加することで、強度をあげる試みが進められ、商品化に向けた開発が行われている。空気の割合を増やすことで、断熱性能を向上させることが可能であるが、空気層を増やすためには、ほぼ気泡からなる素材となり、強度が保てない。そこにグラフェンを添加することで、強度を保つことができる。

② 肌着へのグラフェン添加による人工筋肉機能付与(オーストラリア)

女性用の肌着にグラフェンを添加するとともに、電気センサーを付与することで、人工筋肉機能を持たせた製品の開発が進められている。

- ③ 2次電池へのグラフェンの使用（マレーシア）
 グラフェンの2次電池の開発が進められている。

(f) ナノリスク評価

国内でグラフェンを生産している小規模事業者は、黒鉛等の粉体状の炭素を長期的に扱ってきた経験を有する大手事業者と共同で製造しており、それらの黒鉛等の製造事業者の工場において、製造時のリスク管理を行っている。

e) 酸化チタン

(a) 製品概要

| サイズ | 超微粒子：(粒径) 10~50 nm、光触媒用：(粒径) ~200nm | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|--------------------------|---|--|------------------------|-----|-----|-------|-----|------|------|-------------------------|------|------|--------------------------|------|------|-------|---------|---------|-----------------------|-------|-------|----------------------|-------|-------|----------------|--------------------------------------|--|-----|-----|----|---------|-------|---------|-----|-----------|----------|------------------------|-------------------------|-------------|---------|---------|--------------------------|------|-----------------------------|--------|-----------|---------------------|-----------------------|--------|------|--------|--------|--------|------|---------|--------|-----------|
| 形状 | 粒子状、紡錘状 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 計測技術 | 粉末 X 線回折法、SEM、TEM | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 物性 | <p>・酸化チタンにはルチル型とアナターゼ型、ブルカイト型の3種の結晶形態があるが、工業的に利用されているのはルチル型とアナターゼ型のみである。ルチル型はアナターゼ型に比べて原子配列が緻密で物理的性質もより安定している。ルチル型、アナターゼ型ともに、熱濃硫酸、フッ酸、熔融アルカリ塩には溶解するが、それ以外の酸、アルカリ、有機溶媒、水には溶解せず、化学的にも安定な物質である。</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>結晶形</th> <th>ルチル</th> <th>アナターゼ</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>結晶系</td> <td>正方晶系</td> <td>正方晶系</td> </tr> <tr> <td>密度 (g/cm³)</td> <td>4.27</td> <td>3.90</td> </tr> <tr> <td>屈折率 <i>n_D</i></td> <td>2.72</td> <td>2.52</td> </tr> <tr> <td>モース硬度</td> <td>7.0~7.5</td> <td>5.5~6.0</td> </tr> <tr> <td>比熱 (cal/°C·g at 25°C)</td> <td>0.169</td> <td>0.169</td> </tr> <tr> <td>熱伝導率 (cal/cm/sec/°C)</td> <td>0.148</td> <td>0.430</td> </tr> <tr> <td>電気伝導度 (mho/cm)</td> <td>10⁻¹³~10⁻¹⁴</td> <td>10⁻¹³~10⁻¹⁴ 5.5×10⁻⁸ (500°C)</td> </tr> <tr> <td>誘電率</td> <td>114</td> <td>48</td> </tr> <tr> <td>融点 (°C)</td> <td>1,825</td> <td>ルチル形に転位</td> </tr> </tbody> </table> <p>出典：酸化チタン（ナノ酸化チタンを含む）の安全性等について（日本酸化チタン工業会）</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>製品名</th> <th>スーパータイタニア</th> <th>微粒子酸化チタン</th> <th>オプトレイク 1120Z (8RU-7-G)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>密度 (g/cm³)</td> <td>約 0.2 (代表値)</td> <td>3.9~4.3</td> <td>0.9~1.3</td> </tr> <tr> <td>比表面積 (m²/g)</td> <td>約 30</td> <td>10~300 (比表面積値は表面処理剤の影響も受ける)</td> <td>200 前後</td> </tr> <tr> <td>表面電荷 (mV)</td> <td>-40 (pH7のスラリーでの測定値)</td> <td>約 40 (水中における無処理酸化チタン)</td> <td>-50 前後</td> </tr> <tr> <td>化学組成</td> <td>二酸化チタン</td> <td>二酸化チタン</td> <td>二酸化チタン</td> </tr> <tr> <td>製造会社</td> <td>昭和電工(株)</td> <td>テイカ(株)</td> <td>日揮触媒化成(株)</td> </tr> </tbody> </table> | | | 結晶形 | ルチル | アナターゼ | 結晶系 | 正方晶系 | 正方晶系 | 密度 (g/cm ³) | 4.27 | 3.90 | 屈折率 <i>n_D</i> | 2.72 | 2.52 | モース硬度 | 7.0~7.5 | 5.5~6.0 | 比熱 (cal/°C·g at 25°C) | 0.169 | 0.169 | 熱伝導率 (cal/cm/sec/°C) | 0.148 | 0.430 | 電気伝導度 (mho/cm) | 10 ⁻¹³ ~10 ⁻¹⁴ | 10 ⁻¹³ ~10 ⁻¹⁴ 5.5×10 ⁻⁸ (500°C) | 誘電率 | 114 | 48 | 融点 (°C) | 1,825 | ルチル形に転位 | 製品名 | スーパータイタニア | 微粒子酸化チタン | オプトレイク 1120Z (8RU-7-G) | 密度 (g/cm ³) | 約 0.2 (代表値) | 3.9~4.3 | 0.9~1.3 | 比表面積 (m ² /g) | 約 30 | 10~300 (比表面積値は表面処理剤の影響も受ける) | 200 前後 | 表面電荷 (mV) | -40 (pH7のスラリーでの測定値) | 約 40 (水中における無処理酸化チタン) | -50 前後 | 化学組成 | 二酸化チタン | 二酸化チタン | 二酸化チタン | 製造会社 | 昭和電工(株) | テイカ(株) | 日揮触媒化成(株) |
| 結晶形 | ルチル | アナターゼ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 結晶系 | 正方晶系 | 正方晶系 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 密度 (g/cm ³) | 4.27 | 3.90 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 屈折率 <i>n_D</i> | 2.72 | 2.52 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| モース硬度 | 7.0~7.5 | 5.5~6.0 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 比熱 (cal/°C·g at 25°C) | 0.169 | 0.169 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 熱伝導率 (cal/cm/sec/°C) | 0.148 | 0.430 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 電気伝導度 (mho/cm) | 10 ⁻¹³ ~10 ⁻¹⁴ | 10 ⁻¹³ ~10 ⁻¹⁴ 5.5×10 ⁻⁸ (500°C) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 誘電率 | 114 | 48 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 融点 (°C) | 1,825 | ルチル形に転位 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 製品名 | スーパータイタニア | 微粒子酸化チタン | オプトレイク 1120Z (8RU-7-G) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 密度 (g/cm ³) | 約 0.2 (代表値) | 3.9~4.3 | 0.9~1.3 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 比表面積 (m ² /g) | 約 30 | 10~300 (比表面積値は表面処理剤の影響も受ける) | 200 前後 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 表面電荷 (mV) | -40 (pH7のスラリーでの測定値) | 約 40 (水中における無処理酸化チタン) | -50 前後 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 化学組成 | 二酸化チタン | 二酸化チタン | 二酸化チタン | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 製造会社 | 昭和電工(株) | テイカ(株) | 日揮触媒化成(株) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 性能/特性 | <ul style="list-style-type: none"> ・ 紫外線遮蔽能 ・ 吸着能 ・ 光触媒活性 ・ 触媒活性 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

| | |
|------|---|
| | ・ 透明性 |
| 製造会社 | <ul style="list-style-type: none"> 【国内】 ・ テイカ (株) ・ 石原産業 (株) ・ 堺化学工業 (株) ・ 昭和電工 (株) 【海外】 ・ Sachtleben Chemie (ドイツ) |

(b) 市場規模

酸化チタンの市場規模推移および予測（触媒用途を除く）

| | 2010年 | 2012年 | 2013年 見込 | 2014年 予測 | 2016年 予測 | 2017年 予測 |
|------------|--------|--------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| 超微粒子酸化チタン | | | | | | |
| 販売量 (トン) | 2,540 | 2,740 | 2,850 | 2,950 | 3,140 | 3,230 |
| 販売金額 (百万円) | 9,600 | 10,380 | 10,800 | 11,200 | 11,950 | 12,300 |
| 光触媒用酸化チタン | | | | | | |
| 販売量 (トン) | 210 | 213 | 217 | 222 | 235 | 243 |
| 販売金額 (百万円) | 960 | 970 | 990 | 1,015 | 1,080 | 1,120 |
| 合計 | | | | | | |
| 販売量 (トン) | 2,750 | 2,953 | 3,067 | 3,172 | 3,375 | 3,473 |
| 販売金額 (百万円) | 10,560 | 11,350 | 11,790 | 12,215 | 13,030 | 13,420 |

※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」

酸化チタン（二酸化チタン）の日本酸化チタン工業会会員企業の生産量（触媒用途を含む）

| | 2012年度 | 2013年度 |
|----------|--------|--------|
| 生産量 (トン) | 9,131 | 10,534 |

出典：経済産業省ナノマテリアル情報提供シート

上記のように、ナノサイズの酸化チタンの世界需要は、年々拡大しており、2014年には超微粒子で2,950トン、光触媒用で222トンと予測されている（富士キメラ総研「2013年微粉体市場の現状と将来展望」）。一方、国内の生産量は、経済産業省マテリアル情報提供シートによれば、日本酸化チタン工業会会員企業の合計で、2013年度には10,534トンと報告されている。生産量のうち約7割が触媒用である。

サンスクリーン剤市場は国内、海外ともに拡大傾向にあり、需要を押し上げている。国内のサンスクリーン剤市場では、触感が良く、透明性の高いジェルタイプの比率が大幅に上昇しており、有機性紫外線吸収剤や酸化亜鉛の採用が増加していることで、当該需要を侵食している。

酸化チタンの市場は日系メーカーのシェアが高く、各社、海外需要に輸出で対応を行っている。また、国内や欧州での需要が大きいが、その他の地域のウェイトも大きく増加しており、特に、タイ、インドネシア、ブラジルなどでの化粧品市場の拡大が需要増につながっている。

(c) 主な用途

ルチル型は化粧品や塗料などの主用途に利用されるのに対して、アナターゼ型は、発電プラント脱臭等の排煙脱硝触媒用途のほか、光触媒、の主用途として利用される。

- ・ 電気・電子材料：誘導体材料、抵抗体材料、電解質材料、電解液材料、セパレータ
- ・ 化学プロセス調節剤：触媒、触媒担体
- ・ 印刷インキ、複写用薬剤（トナー等）：電荷制御剤、流動性付与剤、研磨性付与剤、滑り性付与剤
- ・ 医薬品、医薬部外品、化粧品及び医療機器：外用品医薬部外品の有効成分、製剤用基剤及び添加剤、化粧品用の基剤及び添加剤
- ・ 塗料、コーティング剤：着色剤（染料、顔料、色素、色材、光輝剤）、その他
- ・ 着色剤（染料、顔料、色素、色材）：着色剤（染料、顔料、色素、色材）

（出典：経済産業省 ナノマテリアル情報提供シート）

また、光触媒用の酸化チタンについては、外装材、内装材、清浄機器、等が主な用途である；

- ・ 外装材：外装建材（タイル、サイディングなど）、塗料・コーティング、テント・幕材、他
- ・ 内装材：内装用タイル、ブラインド、壁、カーテン、照明器具、他
- ・ 清浄機器：空気清浄器、エアコン用フィルター、水処理機用フィルター、他
- ・ その他：道路資材（舗装・ブロック、ガードレール、防音壁、反射鏡など）、生活用品（家電など）、他

(d) 研究開発事例

① 最高レベルの光触媒活性をもつ酸化チタンの開発

開発者：昭和タイタニウム株式会社

開発機構：昭和タイタニウム株式会社

概要：2012年に、(独)新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）のプロジェクトにおいて、紫外光応答方光触媒材料として最高レベルの活性を持つ酸化チタンの開発に成功した。光触媒材料としての酸化チタンは、粒子が微細であるほど触媒活性が向上するが、一般に、微細な酸化チタンは結晶に欠陥が生じやすく、光触媒としては光の利用効率が低下し、触媒活性が下がる点が問題となっていた。昭和タイタニウムでは、セラミックコンデンサー向けの超微粒子酸化チタンの製造技術である気相法を応用することで、微細かつ欠陥の少ない十面体チタンを開発した。

② 光を当てるだけで何度でも望む場所を加工できるヒドロゲルの開発

開発者：(独)理化学研究所 創発物性科学研究センター 創発ソフトマター機能研究グループ 相田卓三グループディレクター、創発ソフトマター研究チーム 石田康博 チームリーダー、劉明傑 特別研究員、(独)物質・材料研究機構 国際ナノアーキテクトニクス研究拠点 佐々木高義 フェロー、海老名保男 MANA 研究者

開発機構：(独)理化学研究所、(独)物質・材料研究機構

概要：水を主原料とした固形物であるヒドロゲルは、生体にも地球環境にもやさしいプラスチック代替材料として、近年、産業界、学术界両方からの注目を集めている。しかし、従来のヒドロゲルのほとんどは、古典的な鋳型法により成形されているため、単純な形状の塊としてしか得られなかった。また、一度成形した後に形状や組成を変えることは困難であり、こうした制約がヒドロゲルの用途を著しく狭めてきた。共同研究グループは、光触媒として有名な酸化チタンのナノシートを使うことで、望みの場所を何度でも光加工できるヒドロゲルの開発に成功した。開発したヒドロゲルは、有機ポリマーと酸化チタンナノシートとを連結することで、3次元の網目を形成し、網目の隙間に大量の水を閉じ込め

たものである。これに光を照射すると、酸化チタンの光触媒作用により、網目中の水分子が高反応性のヒドロキシルラジカルに変換される。このヒドロキシルラジカルを使った化学反応を利用すると、ヒドロゲル中に情報を書き込んだり、ヒドロゲルと別物質とを強固に連結したりすることが可能となる。化学反応は光照射された部分でのみ進行するため、リソグラフィ微細加工が可能である。さらに、このプロセスは、半永久的に安定な酸化チタン触媒を用いるため、水と光さえあれば何度でも繰り返すことができる。この成果は、ヒドロゲルの用途を飛躍的に拡張するもので、酵素コンテナ、薬物除放システム、3次元に加工された細胞培地、人工臓器などをはじめ、バイオメディカル分野での様々な応用が期待できる。

(e) 利用事例

ルチル型は主に化粧品に利用されている。このうち、日焼け止め化粧料へのナノサイズの酸化チタンの配合量は、3~5% (新化粧品学)、多いもので15~20重量%の製品がある。また、ファンデーションへの配合量は5~20%が報告されている(化粧品科学, 1990)。

印刷インキ用途では、白インキ皮膜層に用いられる白色無機顔料としての酸化チタンは、インキ組成物に対して、5~50質量%が適量であるとされ、使用されている。

そのほか、光触媒作用を利用した抗菌・消臭効果を付与するために繊維製品に浸透させて機能性を持たせる製品や、インテリア材表面に塗布することで、シックハウス症候群の原因となる有害物質の分解・無害化や抗菌・消臭効果を付与するための塗料が製品化されている。

(f) ナノリスク評価

製造事業者によれば、製造段階での暴露については、可能な限り閉鎖系で作業を実施するとともに、粉塵発生箇所には、局所廃棄設備を設置して集塵し、バグフィルタを用いて回収することで、管理している。また、工場からの排出に関しては、回収した粉末は、可能な限り再利用するが、酸化チタンは、難溶性であるため、可能な限り排出しないように努めている。再利用できない分については、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ている。廃棄物については、「廃棄物の処理及び清掃に関する法律」に従い、産業廃棄物の「汚泥」として、製造事業者の管理型廃棄物処分場で埋立処分が行われている。また、飛散防止対策として、搬送にはウイングシート付トラックを使用し、処分場では即日覆い、処理している。また、作業員の管理については、防塵マスクや保護衣、保護手袋、保護眼鏡を着用するほか、労働安全衛生法に基づき、気中粒子の測定を定期的実施している。

f) ナノシリカ

(a) 製品概要

○ フュームドシリカ

| サイズ | 粒径：5～50nm | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|------------------------------|--|---|--|----------|-------------|------|-----|-----|--------|--------|--------|------------------------------|-----------|-----------------------|--------------------------|--------|--------|-----|---|--------|-------|---|---------------------------|-----|---|---|
| 形状 | 主に球状 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 計測技術 | SEM | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 物性 | <p>一般的な製品の物性を以下に示す。</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th></th> <th>(株) トクヤマ</th> <th>日本アエロジル (株)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>結晶構造</td> <td>非晶質</td> <td>非晶質</td> </tr> <tr> <td>平均1次粒径</td> <td>5～50nm</td> <td>5～40nm</td> </tr> <tr> <td>かさ密度 (g/cm³)</td> <td>0.025～0.2</td> <td>0.03～0.1 (真比重：2.2)</td> </tr> <tr> <td>比表面積 (m²/g)</td> <td>50～500</td> <td>50～400</td> </tr> <tr> <td>屈折率</td> <td>—</td> <td>約 1.46</td> </tr> <tr> <td>電気比抵抗</td> <td>—</td> <td>約 10×10¹²Ωcm</td> </tr> <tr> <td>その他</td> <td>—</td> <td> <ul style="list-style-type: none"> ・ 水中で負に帯電 ・ pH：3.6～4.3 ・ フタル酸ブチルの吸着： 250～350ml/100g ・ 高分散性 ・ 水溶性 (pH7、25℃)： 150mg/l </td> </tr> </tbody> </table> <p>(出典：経済産業省ナノマテリアル情報提供シート)</p> | | | (株) トクヤマ | 日本アエロジル (株) | 結晶構造 | 非晶質 | 非晶質 | 平均1次粒径 | 5～50nm | 5～40nm | かさ密度 (g/cm ³) | 0.025～0.2 | 0.03～0.1 (真比重：2.2) | 比表面積 (m ² /g) | 50～500 | 50～400 | 屈折率 | — | 約 1.46 | 電気比抵抗 | — | 約 10×10 ¹² Ωcm | その他 | — | <ul style="list-style-type: none"> ・ 水中で負に帯電 ・ pH：3.6～4.3 ・ フタル酸ブチルの吸着： 250～350ml/100g ・ 高分散性 ・ 水溶性 (pH7、25℃)： 150mg/l |
| | (株) トクヤマ | 日本アエロジル (株) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 結晶構造 | 非晶質 | 非晶質 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 平均1次粒径 | 5～50nm | 5～40nm | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| かさ密度 (g/cm ³) | 0.025～0.2 | 0.03～0.1 (真比重：2.2) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 比表面積 (m ² /g) | 50～500 | 50～400 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 屈折率 | — | 約 1.46 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 電気比抵抗 | — | 約 10×10 ¹² Ωcm | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| その他 | — | <ul style="list-style-type: none"> ・ 水中で負に帯電 ・ pH：3.6～4.3 ・ フタル酸ブチルの吸着： 250～350ml/100g ・ 高分散性 ・ 水溶性 (pH7、25℃)： 150mg/l | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 性能／特性 | <ul style="list-style-type: none"> ・ 化学的に不活性で安定 (フッ酸、強アルカリに溶解) ・ 増粘・チキソ性付与、ゴム等に補強性付与、粉体に流動性付与、耐熱性向上付与等の効果あり ・ 高分散性 ・ 高純度、低吸着水分、高批評面積、内部表面積なし、かさ高い ・ 電気抵抗が高い ・ アモルファス構造 ・ 吸油量大 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 製造会社 | <p>【国内】</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ (株) トクヤマ ・ 日本アエロジル | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

○ 高純度コロイダルシリカ

| サイズ | 粒径：15～100nm 程度 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|-------------|---|-------|------|--|------|------|------|----|-------|-------|-----|-----------|------|------|------|----|-----|-----|-----|----------|----|----|----|-----------|----|----|----|-----------|----|----|-----|-----|-----|---|-----|-------------|------|------|------|----------|------|------|------|
| 形状 | 球状 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 計測技術 | SEM | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 物性 | <table border="1"> <thead> <tr> <th></th> <th>PL-1</th> <th>PL-3</th> <th>PL-7</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>外観</td> <td>透明乳白色</td> <td>透明乳白色</td> <td>乳白色</td> </tr> <tr> <td>比重(20/4℃)</td> <td>1.07</td> <td>1.12</td> <td>1.14</td> </tr> <tr> <td>pH</td> <td>7.3</td> <td>7.3</td> <td>7.3</td> </tr> <tr> <td>シリカ濃度[%]</td> <td>12</td> <td>20</td> <td>23</td> </tr> <tr> <td>1次粒子径[nm]</td> <td>15</td> <td>35</td> <td>75</td> </tr> <tr> <td>2次粒子径[nm]</td> <td>40</td> <td>70</td> <td>125</td> </tr> <tr> <td>会合度</td> <td>2.7</td> <td>2</td> <td>1.7</td> </tr> <tr> <td>アルカリ金属[ppb]</td> <td>≤300</td> <td>≤300</td> <td>≤300</td> </tr> <tr> <td>重金属[ppb]</td> <td>≤100</td> <td>≤100</td> <td>≤100</td> </tr> </tbody> </table> <p>(出典：扶桑化学工業 HP カタログ)</p> | | | | PL-1 | PL-3 | PL-7 | 外観 | 透明乳白色 | 透明乳白色 | 乳白色 | 比重(20/4℃) | 1.07 | 1.12 | 1.14 | pH | 7.3 | 7.3 | 7.3 | シリカ濃度[%] | 12 | 20 | 23 | 1次粒子径[nm] | 15 | 35 | 75 | 2次粒子径[nm] | 40 | 70 | 125 | 会合度 | 2.7 | 2 | 1.7 | アルカリ金属[ppb] | ≤300 | ≤300 | ≤300 | 重金属[ppb] | ≤100 | ≤100 | ≤100 |
| | PL-1 | PL-3 | PL-7 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 外観 | 透明乳白色 | 透明乳白色 | 乳白色 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 比重(20/4℃) | 1.07 | 1.12 | 1.14 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| pH | 7.3 | 7.3 | 7.3 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| シリカ濃度[%] | 12 | 20 | 23 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 1次粒子径[nm] | 15 | 35 | 75 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 2次粒子径[nm] | 40 | 70 | 125 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 会合度 | 2.7 | 2 | 1.7 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| アルカリ金属[ppb] | ≤300 | ≤300 | ≤300 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 重金属[ppb] | ≤100 | ≤100 | ≤100 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 性能／特性 | <ul style="list-style-type: none"> ・ コロイダル溶液のため、外観は液体 ・ 通常状態でコロイド粒子は安定に分散しているが、pH 変動（酸、アルカリの添加）等により分散を保てなくなり、凝集・沈降する。 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 製造会社 | <ul style="list-style-type: none"> ・ 扶桑化学工業（株） ・ 多摩化学工業（株） | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

(b) 市場規模

ナノシリカの市場規模推移および予測

| | 2010年 | 2012年 | 2013年 見込 | 2014年 予測 | 2016年 予測 | 2017年 予測 |
|-----------|--------|--------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| フュームドシリカ | | | | | | |
| 販売量（トン） | 26,600 | 26,100 | 25,800 | 25,800 | 25,700 | 25,700 |
| 販売金額（百万円） | 27,200 | 26,800 | 26,500 | 26,500 | 26,400 | 26,500 |
| コロイダルシリカ | | | | | | |
| 販売量（トン） | 4,600 | 4,000 | 4,200 | 4,400 | 4,800 | 5,000 |
| 販売金額（百万円） | 7,100 | 6,000 | 6,300 | 6,600 | 7,200 | 7,500 |
| 合計 | | | | | | |
| 販売量（トン） | 31,200 | 30,100 | 30,000 | 30,200 | 30,500 | 30,700 |
| 販売金額（百万円） | 34,300 | 32,800 | 32,800 | 33,100 | 33,600 | 34,000 |

※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」

ナノシリカの製造量

| | | 2012年度 | 2013年度 |
|---------|----------|----------|----------|
| 生産量（トン） | フュームドシリカ | 1万～10万 | 1万～10万 |
| | コロイダルシリカ | 1,000～1万 | 1,000～1万 |

出典：経済産業省ナノマテリアル情報提供シート

上記のように、フュームドシリカの世界需要は、年々減少の傾向を示している。コロイダルシリカも2010年から2012年にかけて減少したものの、2013年以降は年々拡大すると予測されている（富士キメラ総研「2013年 微粉体市場の現状と将来展望」）。同様に、国内

の生産量についても、経済産業省マテリアル情報提供シートによれば、フュームドシリカ、コロイダルシリカ、ともに、2012年度、2013年度と横ばいである。

フュームドシリカはシリコーンゴムの充填材向けを中心に採用されているが、シリコーンゴムは自動車や電機・電子部品、日用品などに採用されているが、目立った競合がないため、国内市場は成熟している。また、当該品についても、汎用的に使用されている材料であり、成熟市場である。また、各用途で、ユーザーの海外生産シフトの傾向があることから、今後の伸長は見込みにくい、と予測されている（富士キメラ総研「2013年 微粉体市場の現状と将来展望」）。

同様に、コロイダルシリカについても、半導体産業の影響を受けて低調であり、横ばいトレンドで推移していたが、2013年に半導体市場が回復傾向となり、当該需要も増加することが見込まれている。当該品は微細化が進展する半導体市場において、欠かせない素材であり、多素材との競合も少ない点が強みであることから、今後もおおむね半導体市場に連動したトレンドとなり、微細化の進展により、半導体市場の成長率を若干上回る伸び率と予測されている（富士キメラ総研「2013年 微粉体市場の現状と将来展望」）。

(c) 主な用途

フュームドシリカの主な用途は、シリコン充填材で、用途別販売量の45%近くを占める。そのほか、FRP用添加剤が8%弱、塗料添加剤が7%程度となっている。また、輸出量は全体の19%強である。主要用途であるシリコン充填材は、強度や伸縮性を高めるために用いられる。フュームドシリカは液体製品では、後年度か、ドリップ防止、チキソトロピー性の付与、分散性向上といった目的で採用されている。また、粉体製品では貯蔵・輸送による凝集（固結）防止が主な採用理由である。応用性が広く、汎用的に採用されているが、国内において大きく伸びている用途はみられないため、今後もシリコーン充填材向けを中心とした市場と推測されている（富士キメラ総研「2013年微粉体市場の現状と将来展望」）。分野別に主な用途を整理すると以下のようになる；

- ・ エラストマー：熱加硫型（HTV）、室温硬化型（RTV）、液状シリコーン、他
- ・ 液体製品：各種塗料・インク、接着剤、農薬、医薬・化粧品、自動車用ワックス、芳香油、クリーナー、歯磨き粉、他
- ・ 粉体製品：粉体塗料、粉末消化剤、医薬品散剤、食品添加用、複写機用トナー、他
- ・ 合成樹脂：FRP用添加剤（不飽和ポリエステル、エポキシ樹脂など）、液体・ペースト・分散系の増粘、フィルムのブロッキング防止、被覆ケーブルの絶縁性向上、他
- ・ その他：インクジェット紙のインク吸収剤、触媒、研磨剤（CMPスラリー）、他

コロイダルシリカの主な用途は、半導体用研磨剤で、ウェハ研磨（55%）やCMPスラリー用（38%）に使用されている。ウェハ研磨剤では、最終鏡面研磨工程などで採用される。高純度品でヘイズやスクラッチ特性に優れることから、最終鏡面研磨に適している。CMPスラリー用では、用途によって低純度品やフュームドシリカなども採用されているが、微細化などの進展から高純度品である当該品の使用量も多い。CMPスラリー用としては、主にCu研磨用で採用されている。その他、バリアメタル、層間油田体（ILD）、タングステン（W）用CMPスラリーにも採用される。半導体の微細化が進展することで、CMPスラリー用では高純度品のニーズが安定的にあるため、CMPスラリー市場の成長率を若干上回るペースで需要が拡大していくことが見込まれている（富士キメラ総研「2013年微粉体市場の現状と将来展望」）。近年はトナー用添加剤として複写機メーカー向けに用途が広がっている。以下のとおりである；

- ・ エレクトロニクス分野：ウェハ研磨剤（ポリシング）、CMPスラリー（主にCu研磨、バリアメタル検査で、一部ILDやW研磨でも使用）
- ・ その他：インクジェット用紙の添加剤（インクのにじみ防止効果）、複写機トナー用添加剤、クロマトグラフィ充填材、コーティング剤、他

- ・ 注目用途：トナー添加剤

(d) 研究開発事例

① 診断薬用蛍光ナノシリカ粒子 Quartz Dot®の開発

開発者：古河電気工業（株） 横浜研究所 ナノテクセンター 会澤英樹、高木智洋、平山陽介、大久保典雄

開発機構：古河電気工業（株）

概要：蛍光試薬に用いられている代表的な蛍光材料は、ナノメートルサイズの有機色素であるが、退色しやすい、輝度が低いなどの問題があり、耐光性や輝度の向上が望まれている。そこで、蛍光による生体分子検出技術の高度化とその診断試薬への適用を目的に、従来から使用されている有機色素と比較して、高輝度であることを特長とする蛍光シリカ粒子の開発を行った。QUARTZ DOTは、有機色素分子をシリカ（二酸化ケイ素）粒子内部に固定化した蛍光粒子であり、1個の粒子に有機色素分子を10～数万個含有させることにより、有機色素の弱点であった低発光強度の問題を解決した蛍光材料である。

粒子作製では、精密な粒径制御技術によって粒径15～500nmで均一な蛍光シリカ粒子の合成技術を確立した。また、蛍光シリカ粒子を蛍光試薬として用いるためには、蛍光シリカ粒子表面に抗体、オリゴヌクレオチド、酵素などの生体分子を結合する必要があり、粒子表面処理において、交互吸着法を用いた表面修飾法を開発し、凝析防止と同時にカルボキシル基を付与する技術を確立した。さらに表面に抗体を結合したシリカ粒子は、体外診断試薬である免疫クロマト検査薬用標識粒子として適用可能であることを確認した。

(e) 利用事例

ナノシリカの製品への使用量は、55体積%充填のアクリル樹脂などが報告されている。また、化粧品への使用量については、ファンデーションで2%、歯磨で20%等が報告されている（新化粧品学）。

扶桑化学工業は、ナノシリカ材料の新分野開拓を加速することを公表した。2014年初めには、京都第一工場（京都府福知山市）で超高純度コロイダルシリカを応用したナノパウダーの生産能力を増強、増産体制を確立する。2013年7月には、神奈川県川崎市に東京研究所を設立し、研究開発および生産体制の拡充を図り始めている。従来の半導体研磨分野以外の新分野への事業領域を拡大させることで、ナノパウダーおよび新用途で20億円規模の売り上げを目指していく、としている。

(f) ナノリスク評価

製造段階における工場内での暴露については、第三種粉塵として管理が行われており、工場建屋の天井に廃棄ファンを設置して喚起するほか、製造設備は密閉系とする等の対策がとられている。出荷工程における袋詰め作業等は、局所排気により対応し、管理している。工場からの排出については、排気をスクラバーで水散布し、粉塵を回収するほか、粉塵含有排水は、沈殿池に送り、浚渫した固形物を、他の製造工程からのものも含めて、リサイクルして管理する等の対策がとられており、廃棄物の発生はほとんどない。

また、作業員についても、防塵マスク等を着用する等、適切な対策がとられている。

g) プラチナ

(a) 製品概要

| | |
|-------|--|
| サイズ | 平均粒径：100～300nm |
| 形状 | 球状、不定形 |
| 計測技術 | SEM、TEM |
| 物性 | <ul style="list-style-type: none"> ・ 酸化されにくい ・ 融点が高い (1,769℃) |
| 性能／特性 | <ul style="list-style-type: none"> ・ 消臭 ・ 抗菌 ・ 除菌 ・ 制菌 ・ 坑酸化作用 |
| 製造会社 | <ul style="list-style-type: none"> ・ 田中貴金属工業（株） ・ 相田化学工業（株） ・ 石福金属興業（株） ・ （株）徳力化学研究所 |

(b) 市場規模

プラチナ粉の世界市場規模推移及び予測：平均粒径 100～300nm、2～3μm

| | 2010年 | 2012年 | 2013年 見込 | 2014年 予測 | 2015年 予測 | 2016年 予測 | 2017年 予測 |
|------------|--------|--------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| 販売量 (kg) | 7,500 | 8,600 | 9,000 | 9,500 | 9,900 | 10,500 | 11,200 |
| 販売金額 (百万円) | 33,800 | 39,600 | 45,500 | 48,000 | 49,000 | 54,000 | 55,000 |

※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」

プラチナ粉の需要の8割強は、HDDの磁性材料向けに使用されているが、HDD向けは平均粒径が2～3μmの粒子である。100～300nmの粒子は導電ペーストとして利用されており、プラチナ粉全体に占めるウェイトは12%程度であり、2013年の販売量は1,100kgと見込みである（富士キメラ総研「2013年 微粉体市場の現状と将来展望」）。

プラチナ粉のトップメーカーは田中貴金属工業であり全体の50%を占める。第2位は相田化学工業で、年間1トン程度の販売規模を誇る。導電ペースト向けへの展開を得意とするのは、石福金属興業などがある。

(c) 主な用途

プラチナ粉の主要用途は、HDDの磁性層向けであるが、磁性材料として使用されるのは、主に平均粒径2～3μmのものであり、ナノサイズのプラチナは、銀導電ペーストとしての使用である。

- ・ HDD分野：垂直磁気記録方式（熱アシスト方式）のハードディスクドライブの構成材料（磁性層）
- ・ その他分野：銀導電ペースト（自動車用酸素センサー、NOxセンサー、他）

(d) 研究開発事例

新たな研究開発事例は確認できなかった。

(e) 利用事例

プラチナナノ加工製品として、以下のようなものが商品化されている；

- ・ 衣類：抗菌・消臭効果を付与した衣類
- ・ 医療用品：大腸菌などの衛生管理用として、介護用排尿の洗浄水への使用
- ・ 車：消臭・抗菌作用を利用した、車内コーティング
- ・ 医療機関：院内感染症対策及び消臭・抗菌作用を利用した、病院、介護施設等のコーティング
- ・ 噴霧器、消臭ミスト機：消臭、除菌、抗菌、功老化、室内空気環境改善のための噴霧液としてのプラチナナノ溶液
- ・ 電化製品：米の黄変抑制のためのフッ素加工へのプラチナナノ粒子の練り込みや、衛生管理及び食中毒対策としての自動食器洗い機用の洗浄水への使用、食品の鮮度保持のための冷蔵庫内冷却循環ユニット内のプラチナナノ加工

また、近年では、サプリメントとして、プラチナナノ粒子を含む、飲料水が販売されている。その濃度は、10 μ g/L（商品名：マナプラチナ）である。そのほか、石鹼にナノプラチナ粒子を十数%配合した商品等も販売されている。

h) ナノ金

(a) 製品概要

| | |
|-------|---|
| サイズ | 数 nm～数十 nm |
| 形状 | 球状、棒状、三角形 |
| 計測技術 | TEM、SEM |
| 物性 | <ul style="list-style-type: none">・ 表面プラズモン共鳴・ 比表面積：20～730m²/g（ハルタゴールド HP より） |
| 性能／特性 | <ul style="list-style-type: none">・ 表面積が大きい・ ユニークな光学特性・ 表面修飾が容易・ 合成が容易・ 毒性が低い・ 生体との相性がよい |
| 製造会社 | <ul style="list-style-type: none">・ アイ'エムセップ・ ハルタゴールド・ 浜松ナノテクノロジー・ 田中貴金属 |

(b) 市場規模

金ナノ粒子は触媒作用が注目されているが、現在は用途開発段階にある。球状の金ナノ粒子は、この20年間で光熱癌治療の研究に使用されるようになった。ただし、球状金ナノ粒子の吸収ピークが、皮膚や組織、ヘモグロビンなどの透過窓より短波長に限られていることから、最適ではないとされている。

最近では、金ナノロッド（棒状）の開発により、吸収ピークと散乱特性を最適化することが可能となったことから、金ナノロッドが可視領域から近赤外領域にわたる波長で光散乱が可能となった。金ナノロッドは、光音響や四光波混合などの高効率非線形工学を使用した in vivo イメージングの改善にも使用される。

(c) 主な用途

金ナノ粒子の用途例としては、以下のようなものがあげられる（シグマアルドリッチ HP より）；

- ・ エレクトロニクス
印刷用インクをはじめ電子機器用チップなどの、導電材料として利用される。電子機器が小型化するにつれて、ナノ粒子はチップ設計において重要な要素となっており、ナノスケールである金ナノ粒子は、電子機器用チップの抵抗や導電体などの配線に使われるようになっている。
- ・ 光線力学的療法（PDT：Photodynamic Therapy）
金赤外線吸収金ナノ粒子（金ナノシェルおよび金ナノロッドを含む）は、700～800nmの波長の光で励起されると熱を生成するため、標的とする腫瘍を除去することができる。この治療は「温熱療法」としても知られており、金ナノ粒子を含む腫瘍に光を照射することで粒子が加熱され、腫瘍細胞が破壊される。
- ・ 治療用薬物送達
金ナノ粒子は体積あたりの表面積が大きいので、多数の化合物（池沼薬、標的化剤、防汚高分子など）で表面をコーティングすることが可能である。
- ・ センサー
様々なセンサーに用いられており、金ナノ粒子を利用した比色センサーが食品検査に使用される。また、表面増強ラマン分光法では、金ナノ粒子を用いて科学結合の振動エネルギーを測定することが可能で、金ナノ粒子を用いたたんぱく質や汚染物質、その他化合物の検出の研究が進められている。
- ・ プローブ
金ナノ粒子は光を散乱するため、暗視野顕微鏡において様々な色を生じる。現在、金ナノ粒子の散乱光は生物学的イメージング用途に用いられている。さらに、金ナノ粒子は比較的密度が高いため、透過顕微鏡観察のプローブとしても有用である。
- ・ 診断用途
金ナノ粒子は、心臓病やがん、感染性病原体の診断において、バイオマーカーを検出するのに利用される。金ナノ粒子は、ラテラルフロー免疫学的試験法でも一般的に用いられているが、この方法の家庭での一般的な例には、家庭用妊娠検査がある。
- ・ 触媒
多くの化学反応において触媒として用いられる。金ナノ粒子の表面は選択的酸化反応に用いることができ、場合によっては還元反応を起こす（窒素酸化物）こともある。燃料電池用とでの開発も進んでいる。

(d) 研究開発事例

① 細胞内に自在に金のナノ粒子を作る技術を開発

開発者：大阪大学 免疫学フロンティア研究センター ニコラス・スミス准教授ら 研究グループ

開発機構：大阪大学

概要：細胞内に取り込まれた金イオンに外部からレーザー光を照射することで、金のナノ粒子（結晶）を作成することに成功した。具体的には、細胞内に取り込ませた金イオンに波長 325nm のレーザー光を照射することで、純金のナノ粒子（結晶）を作成することに成功した。ナノ粒子の直径は2～20nm に分布しており、金イオンを洗い流した後も安定して細胞内にとどまった。また、金ナノ粒子の出現位置を精密に制御することができた。さらに、細胞内に生成した金ナノ粒子を波長 785nm のレーザーで励起し、表面増強ラマン散乱（Surface Enhanced Raman Scattering, SERS）を起こすことで、金粒子周辺の化学的な状態を測定することに成功した。本研究の成果は、細胞内の生体情報を得るための新たな手段を提供したもので、レーザー照射により、細胞内の任意の場所に金の結晶（ナ

ノ粒子) を出現させる。この結晶に対して用いられる表面増強ラマン散乱 (SERS) では、ナノ粒子表面でラマン信号が増強されることにより、金粒子周りの局所的な化学状態を高感度で得ることができる。将来は、細胞を傷つけずに細胞内の任意の場所の情報を得ることに期待が寄せられる。

(e) 利用事例

金ナノ粒子は、その表面プラズモン共鳴に基づき着色材料として注目され、最近になって利用が進んでいる。こうした着色剤への金ナノ粒子の使用量は、顔料に対して数%である。

(f) ナノリスク評価

金ナノ粒子は触媒作用が注目されているが、現在は用途開発段階にあり、製造も実験室規模に留まっている。研究室での開発時における作業においては、適切な作業工程のリスク管理が行われている。

i) ナノ銀

(a) 製品概要

| サイズ | 銀ナノ粒子； ・ 抗菌用の銀粒子は、数 nm～200µm のものまで幅広く利用されている。 ・ 導電性インクとしては数 nm～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。 銀ナノワイヤ； ・ 直径数 10µm、長さ数 10µm のものが導電フィルム等に使用されている。 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|-----------------|---|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|----|-------|-------|------|-------------------------|-----------------------|--------|-----------------------|-----------------------|-------|--------|----------|----|--------|--------|--------|--------|--------|---------|----|----|----|----|-----|-----------------|-------|-------|-------|--------|--------|-----|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|---------------------|---------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|
| 形状 | 粉体、ペースト、分散液 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 計測技術 | SEM、TEM、AFM (原子間力顕微鏡) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 物性 | <p>・ 銀ナノ粒子は独特の光学的、電気的、熱的特性を有する。銀ナノ粒子は、他の多くの色素や段量と異なり、光の吸収や散乱が極めて効率的であり、粒子の大きさや形状に応じて色を持つ。銀ナノ粒子は、特定の波長の光で励起された際に金属表面の伝導電子が集団的な振動を起こす、表面プラズモン共鳴、を生じ、この振動は、通常にはない散乱や吸収特性の原因となる。そのため、銀ナノ粒子は、物理的断面積の 10 倍までの有効消光断面積を示す。</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>(銀ナノ乾粉)</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>品番</th> <th>銀ナノ粒子乾粉-1</th> <th>銀ナノ粒子乾粉-2</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>粒径</td> <td>20 nm</td> <td>60 nm</td> </tr> <tr> <td>比表面積</td> <td>15～20 m²/g</td> <td>5～8 m²/g</td> </tr> <tr> <td>TAP 密度</td> <td>2～4 g/cm³</td> <td>2～4 g/cm³</td> </tr> <tr> <td>Ag 含量</td> <td>≥95wt%</td> <td>≥98% wt%</td> </tr> </tbody> </table> <p>出典：DOWA エレクトロニクス (株) HP</p> <p>(銀ナノ粒子分散水溶液)：濃度 0.02mg/l</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>品番</th> <th>730785</th> <th>730793</th> <th>730807</th> <th>730815</th> <th>730777</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>粒径 (nm)</td> <td>10</td> <td>20</td> <td>40</td> <td>60</td> <td>100</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>3.6×10¹²</td> <td>4.5×10¹¹</td> <td>5.7×10¹⁰</td> <td>1.7×10¹⁰</td> <td>3.6×10⁹</td> </tr> <tr> <td>蛍光スペクトル</td> <td>λ_{em} = 388nm FWHM59 nm</td> <td>λ_{em} = 401nm FWHM6 6nm</td> <td>λ_{em} = 412nm FWHM6 3nm</td> <td>λ_{em} = 431nm FWHM8 1nm</td> <td>λ_{em} = 504nm FWHM1 67nm</td> </tr> </tbody> </table> <p>出典：シグマ・アルドリッチ (同) カタログ</p> | | 品番 | 銀ナノ粒子乾粉-1 | 銀ナノ粒子乾粉-2 | 粒径 | 20 nm | 60 nm | 比表面積 | 15～20 m ² /g | 5～8 m ² /g | TAP 密度 | 2～4 g/cm ³ | 2～4 g/cm ³ | Ag 含量 | ≥95wt% | ≥98% wt% | 品番 | 730785 | 730793 | 730807 | 730815 | 730777 | 粒径 (nm) | 10 | 20 | 40 | 60 | 100 | 密度 (g/ml[25°C]) | 0.997 | 0.986 | 0.990 | 0.9976 | 0.9978 | 粒子数 | 3.6×10 ¹² | 4.5×10 ¹¹ | 5.7×10 ¹⁰ | 1.7×10 ¹⁰ | 3.6×10 ⁹ | 蛍光スペクトル | λ _{em} = 388nm FWHM59 nm | λ _{em} = 401nm FWHM6 6nm | λ _{em} = 412nm FWHM6 3nm | λ _{em} = 431nm FWHM8 1nm | λ _{em} = 504nm FWHM1 67nm |
| 品番 | 銀ナノ粒子乾粉-1 | 銀ナノ粒子乾粉-2 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 粒径 | 20 nm | 60 nm | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 比表面積 | 15～20 m ² /g | 5～8 m ² /g | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| TAP 密度 | 2～4 g/cm ³ | 2～4 g/cm ³ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Ag 含量 | ≥95wt% | ≥98% wt% | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 品番 | 730785 | 730793 | 730807 | 730815 | 730777 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 粒径 (nm) | 10 | 20 | 40 | 60 | 100 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 密度 (g/ml[25°C]) | 0.997 | 0.986 | 0.990 | 0.9976 | 0.9978 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 粒子数 | 3.6×10 ¹² | 4.5×10 ¹¹ | 5.7×10 ¹⁰ | 1.7×10 ¹⁰ | 3.6×10 ⁹ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 蛍光スペクトル | λ _{em} = 388nm FWHM59 nm | λ _{em} = 401nm FWHM6 6nm | λ _{em} = 412nm FWHM6 3nm | λ _{em} = 431nm FWHM8 1nm | λ _{em} = 504nm FWHM1 67nm | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

| | | | | | | | | | | | |
|-------|--|-----|--|------|-------------------------------|------|------------------|------|----------------|----|-------|
| | (銀ナノワイヤ) | | | | | | | | | | |
| | <table border="1"> <tr> <td>サイズ</td> <td>φ30nm×20μm、φ50nm×40μm、φ75nm×45μm、φ100nm×10μm</td> </tr> <tr> <td>溶媒種類</td> <td>エタノール、イソプロピルアルコール、エチレングリコール、水</td> </tr> <tr> <td>標準濃度</td> <td>0.625wt% (エタノール)</td> </tr> <tr> <td>標準密度</td> <td>5mg/ml (エタノール)</td> </tr> <tr> <td>外観</td> <td>灰色懸濁液</td> </tr> </table> | サイズ | φ30nm×20μm、φ50nm×40μm、φ75nm×45μm、φ100nm×10μm | 溶媒種類 | エタノール、イソプロピルアルコール、エチレングリコール、水 | 標準濃度 | 0.625wt% (エタノール) | 標準密度 | 5mg/ml (エタノール) | 外観 | 灰色懸濁液 |
| サイズ | φ30nm×20μm、φ50nm×40μm、φ75nm×45μm、φ100nm×10μm | | | | | | | | | | |
| 溶媒種類 | エタノール、イソプロピルアルコール、エチレングリコール、水 | | | | | | | | | | |
| 標準濃度 | 0.625wt% (エタノール) | | | | | | | | | | |
| 標準密度 | 5mg/ml (エタノール) | | | | | | | | | | |
| 外観 | 灰色懸濁液 | | | | | | | | | | |
| | 出典：イーエムジャパン(株)HP | | | | | | | | | | |
| 性能／特性 | <ul style="list-style-type: none"> ・ 高い電気伝導率 ・ 安定性 ・ 低い焼結温度 ・ 抗菌性 (抗菌コーティングなどに利用) ・ 光学特性 (粒子サイズにより、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。) ・ 銀ナノ粒子が溶液中に存在する場合、ナノ粒子表面に粒子を安定化させ凝集を伏せず電気二重層が形成される。 | | | | | | | | | | |
| 製造会社 | <p>【国内】</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ DOWA エレクトロニクス (株)：ナノ銀乾粉、インク、ペースト ・ 三ツ星ベルト (株)：ナノ銀ペースト ・ 三菱マテリアル (株)：ナノ銀インク ・ 三菱製紙(株)：ナノ銀インク ・ (株)アルバック：ナノ銀インク ・ DIC (株)：ナノ銀インク ・ 日本イオン (株)：ナノ銀分散液 ・ イーエムジャパン (株) <p>【海外】</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ Sigma-Aldrich ・ Nanopoly など | | | | | | | | | | |

(b) 市場規模

銀ナノ粒子は主に、プリンタブルエレクトロニクス向け(配線材料)に応用されているが、ナノサイズの銀粉の販売量は少ない(2012年度4トン程度、平成25年度本調査事業報告書より)。

(c) 主な用途

銀ナノ粒子；

- ・ 診断薬：定量的検出のための生物学的タグとして、バイオセンサーや多くの分析法で利用
- ・ 抗菌：衣服や靴、塗料、創傷被覆材、電化製品、化粧品、プラスチックなどに、その抗菌作用が利用
- ・ 導電性：導電性インクへの利用、熱的特性や電気伝導度の向上のために複合材料の成分として利用
- ・ 光学性：効率的な集光のために、また、金属増強蛍光(MEF：metal-enhanced fluorescence)や表面増強ラマン散乱(SERS：surface-enhanced Raman scattering)などの光学分光法の性能向上に利用

銀ナノワイヤ；

- ・ 導電性コーティング：透明導電性膜、フレキシブルエレクトロニクス用途での導電性コーティング
- ・ プラズモンアンテナ：銀ナノワイヤに金属性ナノ粒子を付与することで、高いプラズモ

- ン効果をもつ、センサーやイメージング用のアンテナとして機能。
- ・ 分子センサー：銀ナノワイヤの単層は、ラマン分光法と組み合わせた特定分子の検出の可能なセンサー用アレイの作製に用いられる。
 - ・ ナノコンポジット：ナノコンポジット用材料として研究されており、これらシステムにおいて高い誘電率を示す。

(d) 研究開発事例

① 室温乾燥のみで導電性が得られる銀ナノ粒子インクの開発

開発者：バンドー化学

開発機構：バンドー化学

概要：従来の銀ナノ粒子インクは、導電性付与に 120℃程度の加熱が必要であったが、室温乾燥のみで導電性が得られる銀ナノ粒子インクを開発した。主力の伝動ベルト事業で培った材料の分散、複合化技術をもとにして、水やアルコールなどの溶媒に銀ナノ粒子を 40%配合して作成した。塗布後、数分で導電性が得られる。銀ナノ粒子を分散させる溶媒や保護材料を新たに開発し、加熱による焼成工程を不要にしたことで、紙など耐熱性がない基材への応用が可能で、導電性パターンが作成できる基材の種類や形状の自由度が広がる。また、基板材料や加工のコスト低減が期待できる。

② 銀ナノ粒子インクと接合剤を開発

開発者：バンドー化学

開発機構：バンドー化学

概要：低温焼成型金属ナノ粒子製品「FlowMetal」の応用技術として、室温焼成型銀ナノ粒子インク、低温焼成型銀ナノ粒子接合剤を開発した。これまでプリントドエレクトロニクス用金属ナノ粒子インクを中心に、開発してきた金属ナノ粒子創生技術を応用し、半導体素子に接合できる銀ナノ粒子接合材の技術開発を完了した。金すずはんだ、高温鉛はんだの融点より低い 250℃の加熱で、半導体素子を基板上に接合することが可能。また、銀に由来する高い熱伝導率や焼成後は融点上がり再溶融しない特長をもち、さらに LED 素子を接合した場合、3000 サイクルのヒートサイクル試験後も破壊強度の低下がないことを社内試験で実証している。同社では、今後、LED 市場、パワーデバイス市場、光半導体市場等に適用する製品開発を進めていく方針である。

(e) 利用事例

日本イオン（株）では、銀ナノ粒子の抗菌性を利用して、銀ナノ粒子を添加した抗菌プラスチック原料である、ナノピュア抗菌プラスチックを製造している。ナノピュア抗菌プラスチック内の銀の含有量は、2,000ppm であり、素材プラスチック 90~95%に対して、本製品を 5~10%混合し、加熱成形することで、抗菌プラスチック製品が製造可能であり、抗菌剤としての配合率は、最終製品で、0.02~0.05%程度となる。

また、東京大学初のベンチャー企業 AgIC は、東京大学で開発された銀ナノインクを使った電位回路プリント技術をもとに、電子回路印刷キット「AgIC Print」としてクラウドファンディングサイト **Kickstarter** で資金調達を開始した。この技術は、AgIC の技術アドバイザーである東京大学の川原圭博准教授の研究成果をベースに事業化したものであり、専用の紙に銀ナノインクでペンを使って回路を書いたり、インクジェットプリンタで回路を印刷したりして、導電性テープや導電性接着剤で電位部品をつけることにより、基板製作やはんだ付けなどの手間なしに、また電子回路の試作に使われるブレッドボードなどと比べても簡単に電子回路が作成できる。これにより、製品のプロトタイプの開発期間が飛躍的に短縮され、低コストで開発できる。紙工作や折り紙のように手軽に電子工作を楽しめ、電子回路の教育や学習ツールへの応用も期待できる。

(f) ナノリスク評価

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。（平成25年度本調査事業報告書より）

j) 亜鉛（主に酸化亜鉛）

(a) 製品概要

<酸化亜鉛>

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---------|--|--|-----|---------|----|------|-----|------------------------|------|-------------------------|-----|---------|----|--------------|---------|--------------------------|-----|----------------------------------|
| サイズ | 10～100 nm（15～50nmのものが中心） | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 形状 | 球状 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 計測技術 | SEM、TEM、HRTEM | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 物性 | 一般物性； <table border="1" style="margin-left: 20px;"> <tr> <td>結晶系</td> <td>六方晶ウルツ型</td> </tr> <tr> <td>外観</td> <td>白色粉末</td> </tr> <tr> <td>真密度</td> <td>5.67 g/cm³</td> </tr> <tr> <td>比表面積</td> <td>15～90 m²/g</td> </tr> <tr> <td>屈折率</td> <td>2.01 np</td> </tr> <tr> <td>融点</td> <td>1,975°C（加圧下）</td> </tr> <tr> <td>沸点、初留点等</td> <td>1,275°Cで安定。低温度で昇華することがある</td> </tr> <tr> <td>溶解度</td> <td>水・有機溶媒に不溶、酸類に可溶、希酢酸・鉍酸類・アンモニアに可溶</td> </tr> </table> 出典：日本無機薬品協会、テイカ（株） | | 結晶系 | 六方晶ウルツ型 | 外観 | 白色粉末 | 真密度 | 5.67 g/cm ³ | 比表面積 | 15～90 m ² /g | 屈折率 | 2.01 np | 融点 | 1,975°C（加圧下） | 沸点、初留点等 | 1,275°Cで安定。低温度で昇華することがある | 溶解度 | 水・有機溶媒に不溶、酸類に可溶、希酢酸・鉍酸類・アンモニアに可溶 |
| 結晶系 | 六方晶ウルツ型 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 外観 | 白色粉末 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 真密度 | 5.67 g/cm ³ | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 比表面積 | 15～90 m ² /g | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 屈折率 | 2.01 np | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 融点 | 1,975°C（加圧下） | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 沸点、初留点等 | 1,275°Cで安定。低温度で昇華することがある | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 溶解度 | 水・有機溶媒に不溶、酸類に可溶、希酢酸・鉍酸類・アンモニアに可溶 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 性能／特性 | <ul style="list-style-type: none"> ・ 紫外線遮蔽効果 ・ 高い透明性 ・ 抗菌性 ・ 消臭性 ・ 吸着能 ・ 光触媒活性 ・ 触媒活性 ・ 微細で粒度分布がシャープ ・ 高分散性 ・ 安全性が高い ・ 耐熱性 ・ 耐紫外線性 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 製造会社 | 【国内】 <ul style="list-style-type: none"> ・ テイカ（株） ・ 住友大阪セメント（株） ・ 堺化学工業（株） ・ 石原産業（株） 【海外】 <ul style="list-style-type: none"> ・ BASF | | | | | | | | | | | | | | | | | |

(b) 市場規模

超微粒子酸化亜鉛の世界市場規模推移及び予測 (10~100 nm)

| | 2010年 | 2012年 | 2013年 見込 | 2014年 予測 | 2015年 予測 | 2016年 予測 | 2017年 予測 |
|------------|-------|-------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| 販売量 (トン) | 1,110 | 1,180 | 1,260 | 1,320 | 1,380 | 1,430 | 1,490 |
| 販売金額 (百万円) | 3,870 | 4,060 | 4,310 | 4,510 | 4,710 | 4,860 | 5,050 |

※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」

上記のように、酸化亜鉛のナノ粒子の市場規模は、年々拡大傾向を示している（富士キメラ総研「2013年微粉体市場の現状と将来展望」）。ただし、国内の製造量については、経済産業省ナノマテリアル情報提供シートによれば、ここ数年間の年度別の製造量は、100~1,000トンである。

酸化亜鉛ナノ粒子の市場は、サンスクリーン剤を中心とした紫外線防止用化粧品向けが重要な9割弱を占めている。中国や韓国、タイ、ベトナムのようなアジア圏では、サンスクリーン剤を使用する習慣が浸透しつつあり、かつ化粧品市場も大幅に拡大していることから、当該需要も増加傾向で推移している。また、サンスクリーン剤だけでなく、粉系の化粧品などにも紫外線防止効果を付与する傾向が強まっていることも、需要拡大に寄与している。

また、酸化亜鉛は不安定で、空気中で炭酸化しやすいことから、輸出が難しく、輸出量は1割程度に留まっている。

(c) 主な用途

主な用途を用途分類別に示すと以下のようになる；

- ・ 塗料、コーティング剤
- ・ 医薬品、医薬部外品、化粧品、医療機器：外用品用医薬部外品の有効成分、製剤用基剤・添加剤、化粧品用の基剤・添加剤
- ・ 合成ゴム、ゴム用添加剤、ゴム用加工助剤：加硫促進剤、加硫促進剤助剤（加硫活性化剤）
- ・ 印刷インキ、複写用薬剤（トナー等）：電荷制御剤、流動性付与剤、研磨性付与剤、滑り性付与剤
- ・ 化学プロセス調節剤：触媒、触媒担体

上記したように、当該市場は、サンスクリーン剤など、紫外線防止効果が付与された化粧品向けが大部分の需要を占めている。化粧品用途では、紫外線カット効果として使用されている。従来は、有機系吸収剤が用いられていたが、劣化が厳しいため、安定した無機系材料として注目されている。その他、耐光性の付与を目的として、塗料やインキ、トナー、不織布などに採用がみられるが、全体量の1割程度と推定されている。

(d) 研究開発事例

新たな研究開発事例は確認できなかった。

(e) 利用事例

ナノ酸化亜鉛は、光触媒作用、高い透明性、優れた紫外線保護力、により、塗装、ゴム、ファインセラミックス、繊維、環境浄化、日焼け止め、スキンケア、車体仕上げ、プリンター用インキ、プラスチック、染料などの様々な分野で応用されている。そのほか、ガスセンサー、蛍光材料、レオスタット、紫外線遮蔽材、録画機器、圧電材、圧電抵抗器、高性能触媒、磁性材料、プラスチックフィルム、など様々な製品に利用されている。

国防産業では、赤外線吸収力、吸光度、熱用量により、赤外線検出器や赤外線センサーとして利用されている。また、光質、明色、吸収性、強力波、を利用して、レーダー波の吸

収や減衰を目的として、新型ステルス機の材料にも利用されている。

電子産業では、圧電抵抗器や避雷器の主材料のほか、磁性材料や工学用材料として利用されている。

ゴム産業では、主に耐摩耗性ゴム材料として利用されており、透明ゴム製品では加磁界面活性剤として利用されている。ラジアルタイヤなどのゴム製品では、ナノ酸化亜鉛を利用することで、熱伝導性、耐摩耗性、耐久性、伸長強度の向上が図られ、耐用期間の延長、生産コストの削減に貢献している。そのほか、密封性を利用した、シーランとやガスケット材料にも利用されている。

酸化亜鉛の主な用途の1つである、塗料では、数重量%の割合で使用されている。

また、酸化亜鉛の主な用途である、化粧品への配合量は、ファンデーションにおいて7%が報告されている（新化粧品学）。

(f) ナノリスク評価

製造事業者では、工場内の暴露については、可能な限り閉鎖系で作業をするほか、粉塵発生箇所には、局所排気設備を設置して集塵し、バグフィルタを用いて粉塵の回収を行っている。また、工場からの排出に関しては、酸化亜鉛は酸に容易に溶解するため、回収した粉末は、可能な限り再利用している。再利用できない分については、事業場で生産するほかの全ての材料の残渣と合わせて回収している。廃棄物については、「廃棄物の処理及び清掃に関する法律」に従い、産業廃棄物の「汚泥」として、事業所の管理型廃棄物処分場で埋立て処分を行っている。また、飛散防止対策として、搬送にはウインドシート付トラックを使用し、工場サイト外で比較的近隣に位置する処分場で、即日覆い、処理を行っている。そのほか、地下水対策も行っている。作業員の管理に関しては、防塵マスク、保護衣、保護手袋、保護眼鏡を装着して作業をするほか、労働安全衛生法に従って、気中粒子測定を定期的に行っている。

他の事業者でも同様に、厚生労働省の通達に適合した対応を行っている。

また、平成25年度調査では、以下のように製造事業者によるリスク評価について報告されている。

・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。

（平成25年度本調査事業報告書より）

k) ナノクレイ

(a) 製品概要

| | | | | | | |
|-------|--|-------|--------|------|-------|-------------------------------|
| サイズ | 高純度モンモリロナイト：厚さ約 1nm、広がり 100~1,000nm の板状アルミノケイ酸塩が 10 μ m 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 \times 100nm ※モンモリロナイトは、ベントナイトの主成分 | | | | | |
| 形状 | 板状 | | | | | |
| 計測技術 | SEM | | | | | |
| 物性 | ポリマー・クレイ系複合材料； | | | | | |
| | | 引張り強度 | 引張り弾性率 | 曲げ強度 | 曲げ弾性率 | 荷重たわみ温度 (264Psi) $^{\circ}$ C |
| | Nylon 6(neat) | 75 | 3,140 | 114 | 3,112 | 59 |
| | 5% I.34TCN in Nylon 6 | 80 | 4,200 | 142 | 4,223 | 102 |
| | 出典：シグマ・アルドリッチ（同） | | | | | |
| 性能／特性 | <ul style="list-style-type: none"> ・ 高増粘性 ・ ガスバリア性 ・ 耐熱性 ・ 吸着性 ・ 寸法安定性 | | | | | |
| 製造会社 | 【国内】 <ul style="list-style-type: none"> ・ (株) ボルクレイ・ジャパン ・ (株) ホージュン ・ クニムネ工業 (株) 【海外】 <ul style="list-style-type: none"> ・ Amcol International Corp. (米国) ・ Clariant International (スイス) | | | | | |

(b) 市場規模

ベントナイトの国内生産量は、2012年時点で42万トン、世界全体では1,480万トンと推定されている（GLOBAL NOTE 2014/11/27時点、United States Geological Survey データ参照）。日本の生産量は、世界全体で第6位である。

(c) 主な用途

主な用途を特性別に示すと以下のようなになる；

- ・ 増粘性：機能性塗料、化粧品、医薬品、無機バインダー、接着剤、グリース、農薬フロアブル
- ・ ガスバリア性：機能性塗料、機能性樹脂、化粧品、医薬品
- ・ 耐熱性：耐熱剤、塗型剤、無機バインダー、特殊塗料、コート剤
- ・ 吸着性：吸着剤、触媒、化粧品、トイレタリー

(d) 研究開発事例

① 粘土膜のハイバリアフィルムへの応用

開発者：(独)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 蛭名武雄 首席研究員

開発機構：(独)産業技術総合研究所

概要：粘土を主原料にした耐熱性およびガスバリア性が飛躍的に向上したフィルムの開発を行った。着色成分を含まない合成粘土を用いることで、全線透過率 90%を超える透明タイプの開発にも成功した。

(e) 利用事例

① 増粘性を活かした、化粧品や農薬フロアブル剤

増粘性を活かして、化粧品や農薬のフロアブル剤として使用されている。含有量は、製品に対して、1%以下であり、少量である。ナノクレイを添加することで、増粘性を高めるほか、分散性も高めることが可能である。ただし、添加しすぎると、色が悪くなったり、粘性が高すぎてしまったりする等がある。

② ガスバリア性を活かした、機能性塗料や樹脂

高アスペクト比により、ガスバリア性が高まることから、製品表面に塗料として塗布することで、ガスバリア性を高めることが可能となる。こうした性質を活かして、照明器具カバーに塗布する等として利用されている。

その他、樹脂にナノクレイを混合し、ガスバリア性を発揮した製品の製品化が既に行われている。

③ 耐熱性を活かした、耐火物フィラー

耐熱性を活かして、耐火物フィラーとして使用されている。

(f) ナノリスク評価

・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 0.5mg/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。

（平成25年度本調査事業報告書より）

1) ナノセルロース

(a) 製品概要

| | | | | | | | | | |
|-------|--|----|-----------------------|-----|---------|----|------------|-----|-----------|
| サイズ | セルロースナノファイバー：幅 4~100nm、長さ 5 μ m 以上 セルロースナノクリスタル：幅 10~50nm、長さ 100~500nm | | | | | | | | |
| 形状 | 繊維状 | | | | | | | | |
| 計測技術 | SEM | | | | | | | | |
| 物性 | セルロースナノファイバー（補強用繊維）； <table border="1" style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <tr> <td>密度</td> <td>1.5 g/cm³</td> </tr> <tr> <td>弾性率</td> <td>140 GPa</td> </tr> <tr> <td>強度</td> <td>3 GPa（推定値）</td> </tr> <tr> <td>熱膨張</td> <td>0.1 ppm/K</td> </tr> </table> <p style="text-align: right;">出典：京都大学 生存圏研究所 生物機能材料分野</p> | 密度 | 1.5 g/cm ³ | 弾性率 | 140 GPa | 強度 | 3 GPa（推定値） | 熱膨張 | 0.1 ppm/K |
| 密度 | 1.5 g/cm ³ | | | | | | | | |
| 弾性率 | 140 GPa | | | | | | | | |
| 強度 | 3 GPa（推定値） | | | | | | | | |
| 熱膨張 | 0.1 ppm/K | | | | | | | | |
| 性能／特性 | <ul style="list-style-type: none"> ・ 軽くて強い（鋼鉄の 1/5 の軽さで 5 倍以上の強さ） ・ 大きな比表面積（250m²/g 以上） ・ 熱による変形が小さい（ガラスの 1/50 程度） ・ 植物由来 ・ ガスバリア性が高い ・ 水中で特徴的な粘性を示す | | | | | | | | |
| 製造会社 | <p>【国内】</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ 王子ホールディングス(株) ・ 三菱化学（株） ・ 日本製紙(株) ・ (株)スギノマシン ・ 旭化成せんい（株） ・ ダイセルファインケム(株) | | | | | | | | |

(b) 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、サンプル供給が中心であり、年間数トン規模の需要と推定されている。研究開発が進められているシングル CNF については、本格的な量産開始は数年先となる見込みである。また、2013 年には国内で各社が実証試験設備などを建設または稼働させ、サンプル販売に乗り出したことから、今後順調に用途開拓および技術確立が進めば、2020 年には年間数百トン~1,000 トンレベルまで市場拡大する潜在需要があると予測されている。

ただし、課題も多く、初期段階では食品添加用や増粘剤用途での採用がスタートしているが、これだけでは市場の広がりが期待できないため、市場規模の大きいフィルム用途の需要創出が鍵となると考えられている。現時点で想定されている用途は、フレキシブル製品向けの透明基板、食品や化粧品・医療などに応用可能なバリアフィルム包材、細胞培養基材、医療用フィルム・シート、電池用のセパレーターなどである。高付加価値ニーズが高く、比較的高コストでも採用可能性はある。これらの用途での採用増加により量産性を高め、コストダウンを図る必要がある。中長期的な方向性としては、フィラー用途への展開が期待されるものの、すでにある炭素繊維やアラミド繊維、CNT などの代替にはやはりコストがネックとなる。また、現段階では添加後の均一分散性、樹脂との密着性・相溶性など、技術的課題も残るため、さらなる研究開発が進められている。なお、構造材などの各種用途では、従来の鉄鋼材料やコンクリート材料から、成形性や軽量性に優れる樹脂材料に置き換える動きがあり、その際課題となる機械的強度を補完するために補強用繊維が使用される。潜在的な需要は大きく、今後の高成長が期待できる。CNF はコストを含め、まだ市場の方向性は不透明であるが、植物由来で持続可能な次世代ナノマテリアルとして大きなポテンシャルを秘めた材料と考えられている（富士キメラ総研「2014 年高機能添加剤・ハイブリッドマテリアルの将来展望」）。

(c) 主な用途

CNF の応用用途は広く、様々な用途が提案されている。現在検討が進められている主要な用途を分野別に以下に示す；

- ・ エレクトロニクス：フレキシブル透明基板、電池用セパレーター、他
- ・ 自動車：構造材、自動車部品
- ・ 包装：ガスバリアフィルム(食品、化粧品、医薬品など)
- ・ 建材：高機能内装材、他
- ・ 医療・医薬：生体適合材料、止血剤、医療用フィルム、他
- ・ その他：増粘剤、化粧品原料、食品添加物、各種補強剤、他

(d) 研究開発事例

CNF については現在研究開発段階にある。CNF の研究開発を進めている企業を中心に、研究開発の動向とともに整理する。

① ミクロフィブリル化セルロース「セリッシュ」

開発機構：ダイセルファリンケム

概要：ミクロフィブリル化セルロース「セリッシュ」の販売を行っている。フォトクリームなどの食感改善用添加剤といった食品用、工業用などを中心に展開しているとみられる。実績としては、年間数トンレベルと推定される。

② CNF を用いた不織布（多孔質シート材料）の開発

開発機構：旭化成せんい

概要：旭化成せんいは CNF を用いた不織布（多孔質シート材料）を開発している。まだ研究開発段階にあり、数年内の実用化を目指しているとみられている。用途としては、各種フィルター、医療用機材、セパレーターなどを想定して展開を進めていると考えられる。

③ CNF 増粘剤の開発

開発機構：第一工業製薬

概要：第一工業製薬は 2013 年 12 月にセルロースシングルナノファイバーを利用した増粘剤「レオクリスタ」を開発、販売を開始した。従来の界面活性剤と同等の性能を確保しており、同製品の利用によって増粘効果とともに高い無機物分散性、チクソ性を付与できる。ゲル状にも係らずスプレー噴霧できる製品の開発が可能とみられ、リキッドファンデーションや乳液などの化粧品用途のほか、塗料・インキなどへの応用も進める。

④ 透明紙の作製

開発者：京都大学 生存圏研究所 矢野教授、日本製紙

開発機構：京都大学、日本製紙

概要：京都大学と日本製紙は共同で、2014 年 3 月に、紙を透明にする技術化に成功した。化学処理により、製紙用パルプを構成するセルロースナノファイバー間の結束構造をほぐし、パルプ内部に樹脂を浸透することで、透明なパルプ繊維複合樹脂材料を製造する。紙への導電性物質の塗布で透明紙の作製も実現し、プリンテッド・エレクトロニクス、OLED などで用いる透明基板での活用が期待される。また、化学修飾により、吸湿性や樹脂との相溶性の改善につながることを考えられるとしている。

⑤ ACC-ナノセルロースの開発

開発機構：中越パルプ工業

概要：水中対向衝突法（ACC法：Aqueous Counter Collision）によるナノセルロースの製造を行った。本法により得られる材料は、ナノスケールでサイズ調整が可能であるほか、原料の種類（植物、微生物、海藻、等）の由来に依存した特徴の違いを顕著に示す。また、本法により得られるナノセルロースファイバーの表面は、他の方法では見られない両親媒性の特徴を有する。セルロース分子自体は、疎水性と親水性の部位を持つ両親媒性分子であるが、その集合体であるセルロース繊維は、親水性部位が表面露出しているために、良好な水への親和性を示すのが一般的であるが、本法は特有のナノ微細化メカニズムにより、セルロース分子の構造に由来する疎水性部位をファイバー表面に露出させることで、両親媒性の表面特性をもつナノセルロースの製造を可能にした。

(e) 利用事例

王子ホールディングスと三菱化学は共同で研究開発を行っている。また、両者はNEDOプロジェクトに参加し、京都大学と共同研究開発を行っている。2社はCNFを利用した透明連続シートを開発し、2013年3月よりサンプル供給を開始している。透明性、温度変化による寸法安定性、強度などに優れ、OLEDなどのフレキシブル透明基板向けへの展開が期待される。

スギノマシンは同社独自の加工技術「超高速ウォータージェット技術」により、CNFの製造を行っている。キチン・キトサンも合わせて製造し、バイオマスナノファイバー「BiNFis（ビんフィス）」シリーズとして販売している。なお、スギノマシンが販売しているCNFはシングル品ではなく、径が約20nm、長さが2 μ mのもので、触媒などを使用せずに、水とCNFのみで構成された素材を生産できるため、食品や医療向けへの展開がしやすいことが強みである。

旭化成せんいでは、球状のセルロースナノビーズを開発し、着色したセルロースナノビーズが、イヌノクロマト診断キットの高感度化に寄与できるとして、インフルエンザ診断キットの着色粒子として利用されている。同社の開発したセルロースナノビーズは、高い分散安定性と優れた耐薬品性をもち、沈降回収が可能であるという特徴を有する。高い分散安定性では、界面活性剤を添加しなくても長期間の安定分散が可能であり、耐薬品性では、水だけでなく有機溶媒中でも安定分散が可能であるという特徴を示す。また、沈降回収に関しては、遠心分離により、容易に回収が可能であるという特徴がある。着色したセルロースナノビーズをイムノクロマト診断キットに採用することで、少ない検査対象物質でも検出可能で、病気の早期発見・診断が可能となる。

日本製紙では、セルロースナノファイバーを含有する製紙用コーティング材を開発している。このコーティング材の固形分中のセルロースナノファイバーの含有量は、0.02~0.05重量%である。

(f) ナノリスク評価

・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 (ForestProducts 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)。

(平成25年度本調査事業報告書より)