

ナノテクノロジーに関する調査研究

玉造公男*・佐藤 壱*・大野善隆*・斎藤雅樹*・柳 明洋*・谷口秀樹*

*材料科学部

Investigation of Nano-Technology

Kimio TAMATSUKURI*, Atsushi SATO*, Yoshitaka OONO*, Masaki SAITO*,

Akihiro YANAGI*, Hideki TANIGUCHI*

*Materials Science & Technology Division

要 旨

ナノテクノロジーは、物質機能や特性の大幅な向上や、新たな高機能材料、省資源・省エネルギー、大型機器のマイクロ化を実現し、社会や生産システムに変革をもたらす革新的な技術である。国の4重点分野の1つであるこれら技術の核をセンターが確保することは、県下中小企業の新事業創出の大きな支援となるため、講演会による県内企業の啓発と、本県資源を生かしたナノテクノロジーの可能性について調査研究を実施した。

1. 緒 言

平成14年度より実施してきた本県におけるナノテクノロジー取り組みの可能性の検討結果から、県内企業が優位性を発揮するためには県産資源を活用したナノテクノロジーへの取り組みとして資源別の3テーマについて調査研究を行った。

本年度は、フラーレン（炭素同素体）の研究とその利用技術に関する研修会とナノテクノロジー（微細加工）による製造開発に関する講演会を開催して県内企業の啓発を行うとともに、地域資源として石灰等の県産鉱産物と温泉資源を取り上げて、利用技術の可能性について検討を加えた。

2. 研究方法と結果考察

2.1 研修会・講演会の開催

フラーレン（炭素同素体）の研究開発並びに製造技術を保有するフロンティアカーボン社の代表取締役社長友納茂樹氏をお招きしフラーレンの概要及びその利用について平成16年8月2日に研修会を実施した。

また、微細加工による製品開発を核とした経営を大阪で実践しておられる、クラスターテクノロジー株式会社・代表取締役社長足立稔氏を講師にお呼びして、「世界に通じる技術と経営から日本の役割を考えた新産業創生」と題して平成16年12月10日に講演会を開催した。

(1) 温泉成分の高機能化研究

本県は源泉数日本一など豊富な温泉資源を有し、観光や湯治の他、地熱発電等に活用されるなど、温泉は地域性豊かな資源の代表格である。温泉水や沈殿・付着するスケールなどに着眼し、これらを原料とする各種の材料および製品の試作を行い、ナノテクノロジーへの利用について検討

を行った。

まず、温泉由来アモルファスシリカの活用の検討を行った。大分県央エリアにおける一部の火山性温泉においては、数～数十nmのシリカ粒子が浮遊する温泉水が確認されている（Fig.1）。これらの温泉水では高い純度のアモルファスシリカがスケールなどとして付着することが観察される。昨年度の研究において、これは柱状に成長したスポンジ状のシリカでナノからミクロンに至る孔を持つ階層的多孔構造と呼ばれる構造であると推定された。

この温泉水からアモルファスシリカを効率的に回収する装置を試作し（Fig.2）、乾燥、粉碎した粉末を用いて各種の材料、製品を試作した。

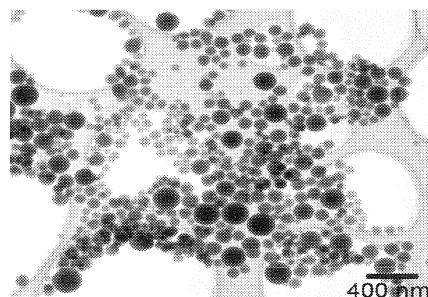


Fig.1 温泉水中のシリカ粒子



Fig.2 シリカ回収装置

生成したアモルファスシリカの細孔分布曲線にはナオーダーにピークがあることが昨年度の研究により判明しているが、複数サンプルにより再度測定を行うと、生成方法などにより1~2nm付近、10~20nm付近、30~40nm付近とピークが変動する結果を得た。細孔分布の例を示す (Fig. 3)。

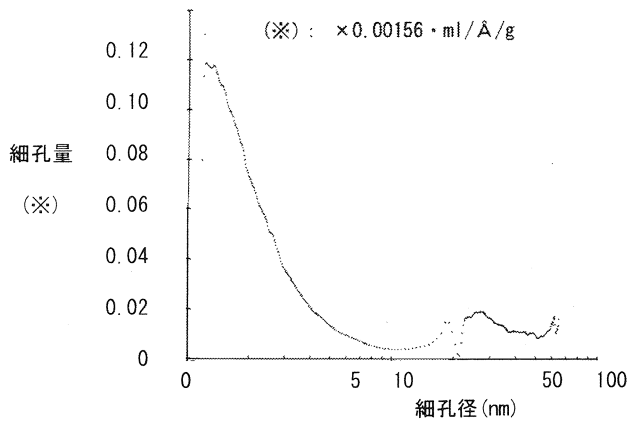


Fig. 3 シリカ細孔分布の例

次に、温泉由来アモルファスシリカの用途開発の検討を行うべく、窒化珪素ウイスキーの合成実験を行った。

窒化珪素の化学式は Si_3N_4 であらわされ、高熱衝撃性・高強度・耐摩耗性に優れ、各種セラミックスの中で最も材料特性のバランスが良いといわれている。

回収したアモルファスシリカを乾燥し、平均粒径 $20\mu m$ に粉砕した粉体原料とした。

合成装置は管状炉で行った。アルミナ製管状炉中央部の炭素板 (20×40mm, 厚さ3mm) の上に粉体原料0.5gを置いて合成した。(Fig. 4)

合成条件は温度プログラム・雰囲気 (アンモニア・窒素ガス) 流量等については、Table. 1で行った。

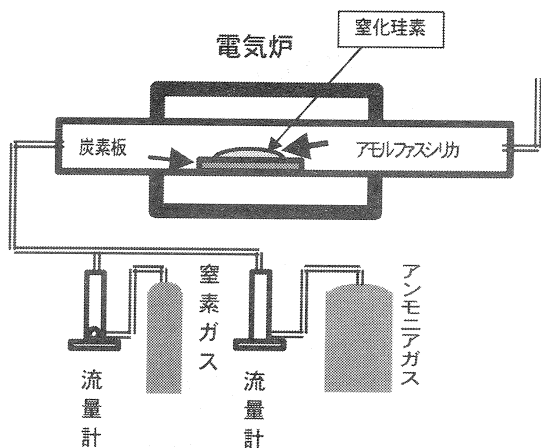


Fig. 4 窒化珪素合成装置

Table. 1 窒化珪素の合成条件

ステップ	開始温度(°C)	時間(時)	設定温度(°C)	窒素の流量 ml/min	アンモニアの流量 (ml/min)
1	室温	13:00	1350	50	150
2	1350	15:00	1350	50	150
3	1350	1:00	1300	20	60
4	1300	15:00	1300	20	60
5	1300	15:00	室温	20	60
6	室温	5:00	室温	50	0

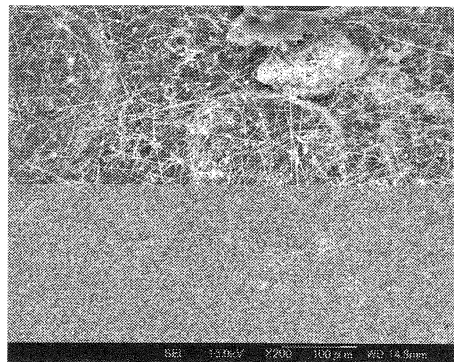


Fig. 5 窒化珪素のSEM写真-1

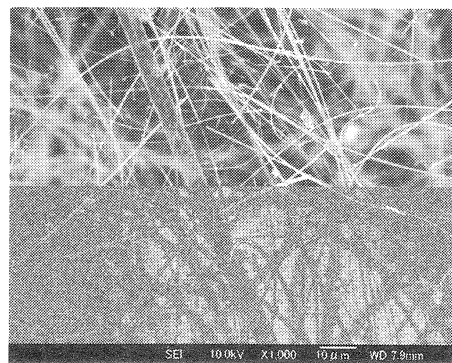


Fig. 6 窒化珪素のSEM写真-2

合成した窒化珪素の電子顕微鏡写真をFig. 5~6に示す。窒化珪素ウイスキーの形状は、長さは数百 μm あり、針状で直線的な物と、繊維状で曲がった物が合成された。直径は、直線的な物 $5\mu m$ 程度で、曲がった物は $1\mu m$ 程度であった。また、ウイスキー形状は、丸・角・形状等混在していた。

ウイスキー形状の安定した合成条件を求め、高温での高強度繊維の実用化を検討する必要がある。

このほか、温泉由来アモルファスシリカを高分子材料に配合した複合材料を試作し、機能性材料としての用途展開、また生体適合性の製剤用途につき研究を継続している。

(2)天然ナノフィラーを用いた環境適合型ナノコンポジットに関する研究

生分解性プラスチックは環境に優しく、今後、石油系汎用樹脂の代替が期待されている材料である。しかしながら、石油系汎用樹脂に比べて力学的特性や熱的特性、或いは加工性に劣るため、現時点では応用分野が限られている。そこで本研究においては、近年、盛んに検討されているナノテクノロジーの1つであるポリマー系ナノコンポジットに着目した。ポリマー系ナノコンポジットとは、一般的にプラスチックといわれる合成系高分子をマトリクスとし、これにナノサイズの超微粒子がナノスケールで均一に分散された複合材料のことである。これまで報告されている例は合成高分子をマトリクスとした系が多く、生分解性プラスチックに適用した例は未だ少ない。本研究では、生分解性プラスチックをマトリクスとした系においてナノコンポジットを創製することにより、これまで生分解性プラスチックの問題点であった衝撃強度や耐熱性、或いは加工性の向上を図ることを目的としている。

生分解性プラスチックと組み合わせるフィラーとしては、環境低負荷という観点から天然無機材料に着目した。合成系高分子をマトリクスとしたナノコンポジットに用いられる天然無機フィラーとしては、粘土鉱物であるモンモリロナイト等の板状形態をもつ層状ケイ酸塩がよく知られており、多くの研究結果が報告されている。本研究においては、大分県内に埋蔵されている鉱物に着目し、その形状の確認及び表面改質法の確立について検討を行なった。

(3)炭素複合機能材料の試作検討

3-1 活性炭の合成

炭化反応、賦活反応は管状型電気炉(内径 50mm、全長 300mm)に透明石英ガラス管(直径 50mm、全長 550mm)を挿入し両端をガス流通用の穴を開けたシリコンゴム栓で閉じ、管状型電気炉の中央部分に粒状竹試料を設置し次の条件

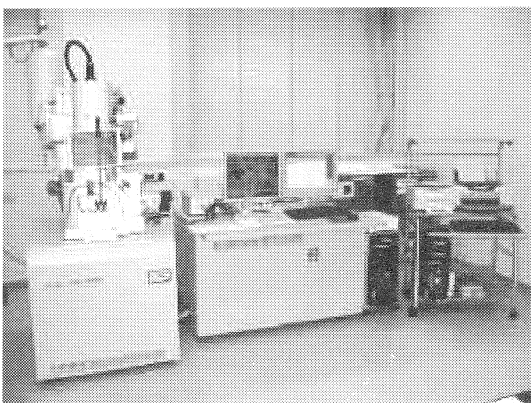


Fig. 7 高分解能走査電子顕微鏡(FE-SEM)
JSM-7400F(日本電子製)
主な仕様
倍率：25倍～650,000倍
分解能：1.0nm(15kV), 1.5nm(1kV)
平成16年3月設置

で熱処理した。

ほぼ均一な大きさに切断された竹粒(0.71mm under)を100ml/min.窒素流通下 900℃(昇温速度 5℃/min.)-60min.の炭化反応を行い粒状竹炭を得た。得られた竹炭を100ml/min. CO₂ 流通下 750℃あるいは 900℃(昇温速度 5℃/min.)-60min.の賦活(活性化)反応を行い活性粒状竹炭を得た。

3-2 カーボンナノファイバー(CNF)の合成

得られた活性粒状竹炭に Ni(NO₃)₂、Fe(NO₃)₃水溶液を含浸し 105℃で乾燥し触媒担持活性粒状竹炭を得た。Fe/Ni比は6/4とした。

得られた触媒担持活性粒状竹炭を還元雰囲気 H₂/He=1/4(全ガス量 200sccm)において 600℃-60min.で触媒を還元した後に、H₂を CNF 原料 CO/He=1/4(全ガス量 200sccm)雰囲気下で 600℃-60min.の条件で触媒気相成長法により、CNFの合成を試みた。⁽¹⁾

合成した CNF の観察は高分解能走査電子顕微鏡(Fig. 7)を用いて行った。

3-3 高分解能操作電子顕微鏡による観察

Fig. 8にCNF合成反応後の竹炭の様子を示す。形状は合成

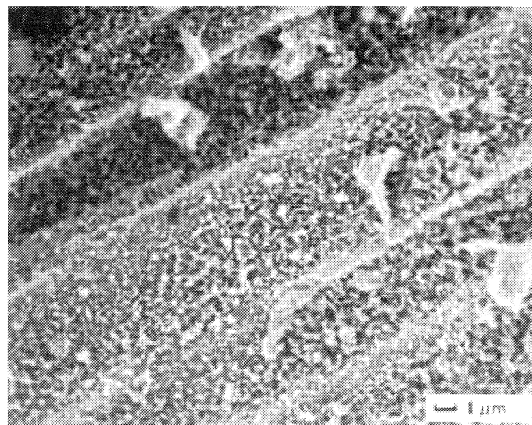


Fig. 8 竹炭上の CNF(観察倍率：5,000倍)

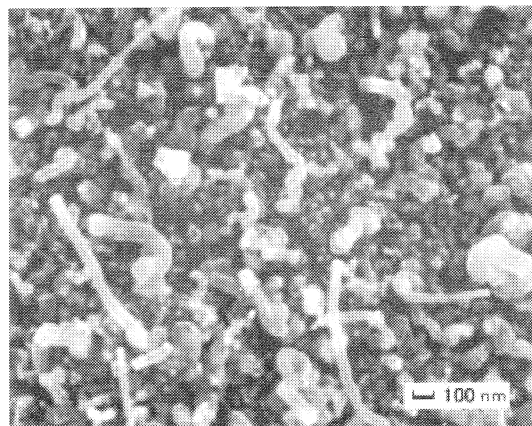


Fig. 9 竹炭上の CNF(観察倍率：50,000倍)

反応前とほぼ変わっていなかった。

この炭素を、高分解能走査電子顕微鏡を用いて表面観察を行った。観察倍率5,000倍の結果をFig. 8、50,000倍の結果をFig. 9に示す。これによると、活性竹炭長さの短いCNFが全面に成長していることがわかった。さらに拡大すると、CNFのおおよその直径は50nm程度であった。また、CNFが成長していない部分には未反応の触媒と思われる、微粒子が多くみられた。このことから、触媒の分散不良および、合成時間が短いなどの理由が考えられる。今後は、含浸触媒溶液の低濃度かによる高分散化や、合成条件の最適化を図っていく必要があると思われる。

今後、合成条件を最適化し、得られる炭素材料の機能性評価について、検討を進めていく。

3. 結 言

今回の調査研究では、地域資源を生かしたナノテクノロジーの可能性を調査したものである。

温泉成分の利用については、アモルファスシリカをベースにした機能性材料を試作し用途開発の可能性について追求した。また、竹材利用のCNF合成においては、用途開発等の検討が今後必要である。

天然ナノファイバーの利用については、生分解性プラスチックをマトリクスにしたナノコンポジットの創製について検討した。

今後、これらの成果をさらに検証し、企業等と連携して新材料開発や高機能化、用途開発に取り組んで、地方発のナノテクノロジーを目指していく。

参考文献

(1)：田中敦，尹聖昊，光来要三，持田勲，第28回炭素材料学会年会要旨集，2001，166-167

謝 辞

本事業の推進にあたって、ナノテクノロジーに関するご指導を賜った東京理科大学名誉教授の小石眞純氏，東北大学素材工学研究所教授の村松淳司氏，九州大学先端物質科学研究所教授高原淳氏に厚く謝意を表す。

本研究で用いた高分解能走査電子顕微鏡は平成15年度電源立地特別交付金事業（大分県産業科学技術センターナノテクノロジー調査研究事業）によって設置された。