

## カーボンナノチューブ(CNT)の新たな利用技術の開拓

早稲田大学 基幹理工学部 機械科学・航空宇宙学科 教授 川田宏之

### 1. はじめに

1956年に米国のファインマン（1965年ノーベル物理学賞）が「微細化によってもたらされる多くのメリット」について講演を行い、後の1959年には「極微小世界の研究にははかり知れない可能性があること」を強調し、世の中にナノの魅力と重要性が認識され始めました。世界がナノに傾注する中、炭素材料のフラーレンやグラフェンに代表されるナノカーボン的一种として、1991年に飯島澄男氏（NEC）が「カーボンナノチューブ（CNT）」を発見し、我が国でも世界と歩調を合わせるべく、産総研を中心に大量合成に関する研究が始まりました。

CNTの工業的な利用価値は高く、理論的には軽量高強度な物質であると注目されています。しかし、ナノ材料に特有な比表面積が大きくかつ凝集性が高い物理的な性質が工業的に利用する際の大きな障壁となっていて、現状ではポリマーやエラストマーに微量なCNTを添加して高強度化を目指した研究に留まっています。ここで問題なのはCNTを分散させる重要な技術が確立しているにも関わらず、CNT自身の魅力的な性質を十分に発揮できていない事です。従来概念とは異なる発想で「物質」を「材料」に変換する、言い換えれば「CNTを新たな構造材料」として利用する革新的な取り組みが必要であると考えています。ここではCNTの新たな利用技術の開発を目指した研究室の成果を例にいくつか紹介します。

### 2. 乾式紡績によるCNT糸の創成

ナノ材料に特有な凝集性を積極的に応用したCNT紡績糸の研究を進めています。CVD法でシリコン基板上に垂直方向に合成された引き出し可能なCNTを供試材（CNTフォレスト）として、CNT間で発生する分子間力（ファンデルワールス力）を利用しながらCNT紡績糸を成形することを行っています（図1）。ここで用いているCNT単体強度は実測値で約20GPaあり、理論上では優

に炭素繊維を超える糸が成形できることになります。本研究では、紡糸工程でセラミックスダイスを用いてCNTの配向性と密着性を制御した点に新規性があります。さらに、紡績糸の高密度化処理としてPAA/DMSO処理の最適化条件を検討し、汎用CFと同等な引張り強度3.3GPaを得ることができています。分子動力学を適用した検討も行っていて、破壊の素過程のシミュレーションから約6GPaまでの高強度化は可能との予測も立っています。また、紡糸工程に関して、乾式紡績に加えて大量成形が可能な湿式紡績によるCNT紡績糸の成形法に対する研究も行っています。今後の発展が期待できる分野だと産業界が注目する研究です。

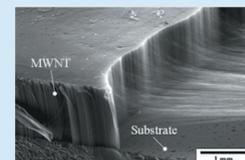


図1 CNT紡績過程

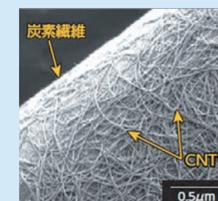


図2 CNT/CF繊維表面形態

### 3. 階層構造を有する新たな炭素繊維

CNTを炭素繊維（CF）表面に付着（グラフト）させたCNT/CF繊維の開発と力学的評価を行っています。この繊維は力学的特性に優れたCNTがCFの界面を補強してCFの特性をさらに向上させる特徴があります。これまで安定的にCNTをグラフトさせる技術が確立していない中、共同研究先の企業が初めて量産化することを可能とする特許を取得しました（図2）。このCNT/CFを強化材とするプラスチック基複合材料は、振動減衰特性や疲労特性（図3）が極めて優れています。本研究室では、様々な負荷条件下にて、このCNT/CF繊維を強化材としたプラスチック基複合材の変形と破壊過程をシミュレーションする技術を確認し、CNTの補強効果が最適になるような成形条件を見出すことを行っております。

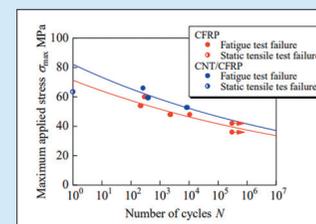


図3 CNT/CF複合材料の疲労特性



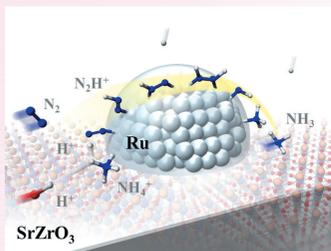
# 鳴かぬなら鳴かしてみせる非在来型触媒プロセスでエネルギーの世界を変え、地球環境を守り抜く

固体酸化物表面における構造・吸着・イオン伝導などから、電気化学・センサー・触媒などの新しい応用展開を研究している関根研究室。次世代コンピューティングを通じた固体表面への分子吸着の予測にも取り組む。

早稲田大学 理工学術院教授

## 関根 泰

Yasushi Sekine



表面プロトニクス

### ■profile■

1993年東京大学工学部応用化学科卒業、1998年同博士(工学)、1998～2001年同助手、2001年早稲田大学理工学部応用化学科助手、同講師・准教授を経て2012年より同大学理工学術院先進理工学部教授。2011年～JSTフェロー、2018年～JSTさきがけ総括、2022年～早稲田大学研究戦略センター所長。2020年～日本政府グリーンイノベーション戦略推進会議、2021年～経済産業省産業構造審議会グリーンイノベーションプロジェクト部会

## カーボンニュートラルへの課題解決に寄与する研究

——関根研究室の研究分野を大きな括で言うと、触媒化学および表面イオニクスとなっていますが、どのような特徴があるのでしょうか。

我々は、化学反応の司令塔の役割を果たす材料群である触媒の研究をしており、大きく2つの点で在来型とは異なる非在来型のプロセスという特徴があります。1つは、表面イオニクスの発現に基づくプロセスです。従来の触媒反応というのは、触媒表面に反応物をくっつけ、熱をかけて反応してくれるまで待つという、いわば「鳴かぬなら鳴くまで待とう」のプロセスでした。これに対して我々は、常温から100度程度といった低温で、外部から電位を与えることで物質の表面で無理矢理に活性化させる、いわば「鳴かしてみよう」のプロセスを取ります。

表面イオニクスとは固体酸化物表面の酸素・水素イオンの拡散現象のことを言い、特に、水素陽イオン(プロトン)の拡散を表面プロトニクスと言います。我々は電場をかけるとプロトンが動いて分子とぶつかり、触媒表面に化学反応が起きることを世界で初めて発見しました。この応用により、従来、高温・大型で効率性を重視した触媒プロセスを、常温で「欲しいときに欲しいだけ」、オンデマンドで反応させることが可能になります。

我々のもう1つの特徴が、計算化学による予言手法です。食糧生産を激増させた110年前のハーバー=ボッシュ法の発明以来、触媒の材料研究は絨毯爆撃の手法を取ってきました。実際の開発者だったミタッシュは、アンモニア合成に最適な触媒を3万通りくらいの材料を選んで片っ端から実験し、それが現在の触媒化学に受け継がれているのです。一方、我々は触媒表面で起こっている現象を次世代コンピューティングによって解析し、より適切な触媒を予測して研究にフィードバックしています。2023年、企業との共同研究で、量子コンピューティングを使って固体表面への分子吸着の予測に、世界で初めて成功しました。これにより、組み合わせ爆発を起こさずに最適な分子配置を高速かつ正確に予測することが可能になりました。

——研究の目的という視点では、学問のための研究というより、社会に生かすことを重視しているのでしょうか。

化学は社会に展開していくことこそが重要であ

り、我々の分野で言えば、従来にない触媒化学によって地球の環境とエネルギーを守っていくことが使命だと考えています。たとえば、表面プロトニクスによる電場触媒プロセスを応用し、低温でCO<sub>2</sub>と水素を反応させて一酸化炭素やメタンに転換する手法を2020年に発表しました。これにより、安全に「欲しいときに欲しいだけ」CO<sub>2</sub>を資源化できます。また、予言手法については、2022年度より京都大学などと共同で、環境省「地域資源循環を通じた脱炭素化に向けた革新的触媒技術の開発・実証事業」がスタートしました。京大の持つ革新的多元素ナノ合金触媒に対し、我々が予測し反応させるというマッチアップで、年間予算19億円という超大型プロジェクトです。

——まさしく、地球規模での課題解決に寄与する研究ですね。

地球は宇宙との物質の出入りのない閉じた系にあります。地上には水、植物などのバイオマスと、CO<sub>2</sub>、廃棄物などがあり、地下には石油や石炭、天然ガスなどがあって、人類はこれらを使って未来永劫生きていかなければなりません。これまでは地下資源を使ってエネルギーを作ってきましたが、カーボンニュートラルが世界的に叫ばれる中、地上資源を効率よくエネルギーに変えていくことが喫緊の課題になりました。そこで、放っておけば反応しない地上資源を有効に化学反応させ、化石資源の替わりになるような、水素、航空燃料(SAF)、都市ガス、グリーンLPGなどに、オンデマンドで変えていくための研究をしているのです。

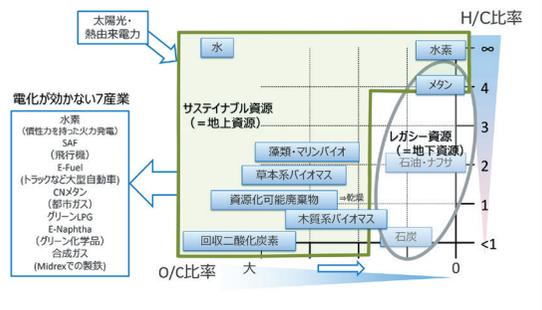
## ひらめきから生まれた発見とコロナで生まれた予言手法

——どのような経緯で、革命的な非在来型触媒プロセスを開発していったのでしょうか。

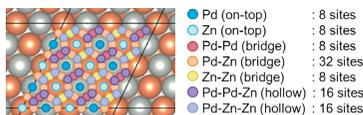
実は、偶然による要素が大きいのです。表面プロトニクスを利用した電場触媒プロセスを発見したのは2007年ですが、それ以前は触媒のプラズマに対する反応を研究していました。ある実験で、学生がスイッチを入れて電圧を上げているときに、数字がついてこない不可解な現象が起きました。このとき何かひらめいたのか、その瞬間のガスをサンプリングしたら、触媒が非常に活発に



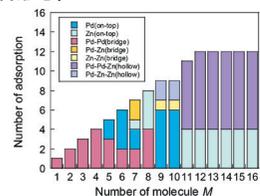
## 地下資源の時代からようこそ地上資源の時代へ



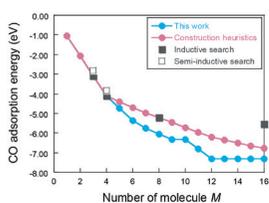
## 量子アニーラによるPdZn上のCO多分子吸着予測



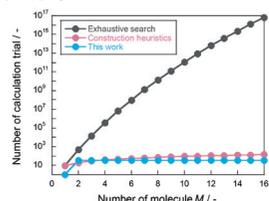
### 〈吸着形態〉



### 〈正確性〉



### 〈探索時間〉



反応していたのです。最初は私も学生も「こんな低電圧、低温で反応するはずがない」と疑っていて、他の関係者にも話せなかったのですが、実験を重ねるうちに電位を与えてイオンを動かすと表面に反応が起きることを検証し、2009年に発表しました。

とはいえ、それでも当時の常識からは外れており、ようやく市民権を得たのはここ10年以内です。その後は企業も関心を示すようになり、それぞれの分野での活用を考えるようになりました。たとえば、自動車企業であれば、排ガス浄化です。従来はエンジンをかけて暖まるまで排ガス浄化を待っていたのですが、エンジンをかけてすぐの有毒ガスがたくさん

出ているときに、バッテリーの電気をかけたら、反応してきれいになるという具合です。その他、CO<sub>2</sub>を転換する、水素を作る、環境浄化するといった目的で多種多様な企業が相談にきました。しかし、最初はどのくらいかわからないので、私が装置や材料を手配して手伝い、その後は企業に任せます。そうすると、各企業が独自に進化していくようになります。

また、政府にもすっかり認められるようになり、「これからの触媒プロセスは電場を使うものだ」と文書に書かれたり、政府の会議などにも呼ばれたりするようになりました。日本が最初にカーボンニュートラル政策を決定した会議で私は司会を務め、海外の燃料関係の仕事にも関わるようになりました。

——計算化学への積極的な取り組みはいつごろからでしょうか。

これはさらに歴史の浅い、コロナ危機以降の産物です。感染拡大が始まった2020年4月、私はこの先3年間はラボに出入りできない可能性を考えて、学生に3つの研究オプションを提示しました。①は、AI機械学習をフルに活用したデータ駆動型の新しい研究で、理論が苦手とか、あまり行動したくない人向けです。家にパソコンがあってデータベースにアクセスできれば何か見つかるし、それを基に次の予言をすれば新しい世界が作れるのではないかと考えました。②は、新しいコンピューティングで化学を考えること。コンピュータが大好きで自在にコードが書ける人向けです。化学の世界でこれを行っている人は非常に少ないので、やった分だけ新しい発見につながります。③は、人気のないところに行って研究を続けること。計算もデータ解析も苦手な人向け。その研究先の候補に考えたのが、和光市の理化学研究所と岡崎市の分子科学研究所。どちらも予算が潤沢で設備が非常に立派すぎるため、広いスペースに一人きりで研究に没頭できます。

学生それぞれにこの3択をさせたところ、②の量子コンピューティン

グとニューラルネットワークポテンシャルを組み合わせた計算手法に取り組んだ学生がいて、私も強い関心を覚えて議論を重ねる中、2022年秋頃からモノになってきました。やがて、アメリカの科学雑誌が、世界初の量子コンピューティングによる表面状態の予測として、表紙に掲載するようになりました。

なお、①を選んだ学生はデータ駆動で論文を提出、③を選んだ学生は、理化学研に2年間籠って研究を続け博士号を取得しました。岡崎の分子研にもうちのラボの分室ができました。これらすべてが礎となって、分析、計算、予測が周りを固めてその中心に実験がある、という現在のうちの骨格ができあがりました。

## 教育者として学生に最高の環境を用意する

——関根研究室の陣容と特徴はどうでしょうか。

私や講師なども含めて総勢43名。特徴は何といっても、博士課程の多くが留学生や他大学からではなく、早稲田の修士出身です。早稲田以外の大学でもこのような例はないのではないのでしょうか。

——関根教授ご自身は大学外での活動も盛んなのに、どのように時間をやりくりしているのですか。

大学のためにやることは100%尽くし、その余った時間で大学外の仕事をしています。学生が相談に来ても不在とか連絡がつかないことのないようにしているので、学生には不満はないと思います。

——学生にはいつもどのようなことを言っていますか。

やるときはやる、無駄にダラダラやらないということ。何となくはダメで、あらかじめやることを決めておいて、無駄な時間をつくらないように指導しています。また、大学の授業や実験に限らず、ワークライフバランスの中でも、いいものを食べてしっかり休むようにしてほしいですね。20歳前後の学部生と違っていい歳をした研究者の卵なので、日々の生活はきちんとすべきです。

それに、プレずに言い続けてきたのは「私を踏み台にして世界で活躍してほしい」ということです。私はあくまでも教育者なので、予算を取ってくる、世界中の著名な研究者とのパイプを作る、一流企業との関係を作る、いろいろな会合に連れていく、といった学生に与えられる最高のチャンスや環境づくりに努めるようにしています。その上で、学生がどのようにアレンジして研究していけるかを、なるべくアドバイスに留めるように指導しています。一から私が手伝ったのでは、私の下請けでしかないし、いい研究者にはなれませんから。

これまで私の下で、博士号を取得した者が14人います。現在の博士課程の学生も含めて、今後、退任までには50人くらいのドクターを育てられるのではと期待しています。

研究内容は、十数年前は違うことをやっていたように、今後も変わっていくでしょう。しかし、人間性は変わらないと思います。研究は大事ですが、私は研究を題材にして教育をしているのであって、最初から最後まで教育者以外の何者でもないつもりです。

## 【研究員】

電気化学会 フェロー	門間 聰之 (教授)
公益社団法人 応用物理学会 功労会員	宇高 勝之 (教授)
環境資源工学会 論文賞	村田 敬 (助教)
環境資源工学会 論文賞	山口 勉功 (教授)
電気学会 E 部門総合研究会優秀論文発表賞	池沢 聡 (次席研究員)
2023年度大隈記念学術褒賞 (記念賞)	川田 宏之 (教授)
第40回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム ログコンテスト部門最優秀賞	岩瀬 英治 (教授)
International Symposium on Dry Process DPS Achievement Award	大木 義路 (特任研究教授)
The American Ceramic Society Jubilee Global Diversity Award	所 千晴 (教授)
電気学会電気規格調査会 感謝状の授与	大木 義路 (特任研究教授)

## 【学生】

日本金属学会 優秀ポスター賞	高橋 優輝 (山口研究室・M2)
電気化学会 第90回大会 優秀学生講演賞	三古谷 有 (大久保研究室・M1)
軽金属学会 Excellent English Poster Award	高松 聖美 (鈴木研究室・D3)
2023 International Conference on Advanced Nano-Micro Materials Best Poster Award	宮本 佳明 (下嶋研究室・D2)
2023 International Conference on Advanced Nano-Micro Materials Best Poster Award	齊藤 優希 (下嶋研究室・M2)
The 19th Korea-Japan Symposium on Catalysis Young Poster Presentation Award	大淵 ゆきの (関根研究室・M1)
19th International Conference on Diffusion in Solids and Liquids (DSL2023) Best Poster Award	山中 亜里紗 (鈴木研究室・M2)
第51回可視化情報シンポジウム ベストプレゼンテーション賞	小林 由央 (鈴木研究室・D2)
日本マイクログラビティ応用学会 若手奨励賞	小林 由央 (鈴木研究室・D2)
10th EUROPEAN SILICON DAYS Poster Award	疋野 拓也 (下嶋研究室・LD4)
資源・素材学会関東支部 優秀ポスター賞	水内 俊貴 (山口研究室・M2)
環境資源工学会 優秀ポスター賞	水内 俊貴 (山口研究室・M2)
粉体粉末冶金協会 2023年度春季大会 優秀講演発表賞	眞鍋 公輔 (菅原研究室・M2)
日本ゾーゲル学会第21回討論会 ベストポスター賞	内田 諒真 (下嶋研究室・M2)
日本ゾーゲル学会第21回討論会 ベストポスター賞	菊地 弥温 (下嶋研究室・M2)
自動車技術会 2023年春季大会 第5回学生ポスターセッション 学生ポスターセッション優秀賞	米谷 華織 (細井研究室・M1)
日本液晶学会 虹彩賞	池ノ谷 健太郎 (多辺研究室・M1)
一般社団法人ターボ機械協会 チャレンジ大賞	入江 達也 (宮川研究室・D3)
一般社団法人ターボ機械協会 チャレンジ大賞	阪井 健人 (宮川研究室・D1)
一般社団法人ターボ機械協会 第89回学術講演会 若手優秀講演賞	阪井 健人 (宮川研究室・D1)
日本金属学会 2023年日本金属学会秋期講演大会 優秀ポスター賞	羽富 圭祐 (山本研究室・M2)

## 【学生】

日本金属学会 優秀ポスター賞	高橋 幸輝 (平田研究室・M2)
第66回粘土科学討論会 優秀講演賞	堀 暖奈 (下嶋研究室・M2)
軽金属学会関東支部 第9回若手研究者ポスター発表会 優秀賞	土田 菜摘 (鈴木研究室・D1)
9th Asia Pacific Congress on Catalysis Excellent Poster Award	渡辺 光亮 (関根研究室・D1)
日本マイクログラビティ応用学会 第35回学術講演会 (JSMAC-35) 敢闘賞	門井 洸衛 (鈴木研究室・M1)
日本マイクログラビティ応用学会 第35回学術講演会 (JSMAC-35) 奨励賞	上田 雄翔 (鈴木研究室・M1)
日本マイクログラビティ応用学会 第35回学術講演会 (JSMAC-35) 毛利ポスターセッション 敢闘賞	堀越 晴貴 (鈴木研究室・B4)
日本マイクログラビティ応用学会 第35回学術講演会 (JSMAC-35) 優秀賞	櫛舎 祐太 (鈴木研究室・B4)
日本マイクログラビティ応用学会 第35回学術講演会 (JSMAC-35) 奨励賞	川嶋 啓太 (鈴木研究室・B4)
日本機械学会 第14回マイクロ・ナノ工学シンポジウム 若手優秀講演表彰	佐藤 峻 (岩瀬研究室・D3)
第27回ケイ素化学協会シンポジウム ポスター賞	菊地 弥温 (下嶋研究室・M2)
第27回ケイ素化学協会シンポジウム ポスター賞	川久保 優香 (下嶋研究室・M2)
第27回ケイ素化学協会シンポジウム ポスター賞	三宅 寿英 (下嶋研究室・M1)
第36回セラミックス協会秋季シンポジウム 学生優秀講演賞	三宅 寿英 (下嶋研究室・M1)
日本化学会秋季事業 第13回CSJ化学フェスタ2023 優秀ポスター発表賞	三宅 寿英 (下嶋研究室・M1)
第39回ゼオライト研究発表会 若手優秀講演賞 (学生部門)	岡 大智 (下嶋研究室・M1)
日本塑性加工学会 第74回塑性加工連合講演会 優秀論文講演奨励賞	土田 菜摘 (鈴木研究室・D1)
7th International Symposium on Frontiers in Materials Science Outstanding Poster Awards	岸 絢那 (山本研究室・B4)
第15回日本複合材料会議 (JCCM-15) 学生優秀講演賞	西 祐樹 (細井研究室・M2)

## 2023年度 第10回 ZAIKEN Festa 受賞者



最優秀賞

末松 亮助 (山本研究室・M1)

題名「ドーパミン塩酸塩添加FAPbI<sub>3</sub>を用いた太陽電池セルの性能評価」

優秀賞



伊原 茜

(東京都立大学 表界面光物性研究室・M1)

題名「ヤヌス遷移金属ダイカルコゲナイドナノチューブの合成」

優秀賞



清水 佑馬

(東京海洋大学 環境化学工学研究室・M1)

題名「海水浮選における海洋性鉄酸化細菌による黄鉄鉱親水化機構に関する考察」