

カーボンナノチューブの電気化学的性質

電気通信大学・電子工学科 齋藤 理一郎

Electro-Chemical Properties of Carbon Nanotubes

R. Saito, Univ. of Electro-Communications

和文要旨

カーボンナノチューブを概観し，応用研究のなかで電気化学に関係するものを中心に解説する．カーボンナノチューブの広い表面積を利用した電池や，キャパシターなどの応用は他の炭素材料の究極の材料として研究が進行している．また人工筋肉など電氣的な性質と機械的な性質を利用した応用や，またナノチューブを用いた走査プローブ顕微鏡のチップをもちいた研究，燃料電池などの電気化学的な応用などについて現状と展望を紹介したい．

英文要旨

Structure and physical properties of carbon nanotubes are reviewed. In particular electro-chemical properties of carbon nanotube such as Li-ion batteries and super-capacitors are discussed as an ultimate material. The applications of the electro-chemical properties are widely investigated and commercialized by using many different carbon materials. Single wall carbon nanotube has larger surface area than any other materials and thus much better performance is expected for the conventional applications. Further we introduce a new application of nanotube such as artificial muscle and scanning probe microscope tip, fuel cell and their electro-chemical applications.

1 炭素材料の性質とナノチューブの発見の意義

カーボンナノチューブとは、グラファイトの層を円筒に丸めた炭素原子だけからなる物質である。直径が約 1nm、長さが約 1 μ m 程度の大きさであり、直径と長さの比が 1000 倍以上になるため、1 本のナノチューブを 1 次元物質 (固体) として扱うことができる。ナノチューブには、グラファイトの層 1 層の円筒からなる単層ナノチューブ (single wall carbon nanotube, SWNT) と多層の同心円筒からなる多層ナノチューブ (multi wall carbon nanotube, MWNT) の 2 種類がある。単層ナノチューブは、円筒の外側だけでなく内側も表面として、気体やイオンが付着することが可能である。単層ナノチューブは、すべての炭素原子が表面に存在する特殊な構造であり、特に内側の面は従来のグラファイトの層間とは異なり閉じた空間を作る。一方多層ナノチューブの場合には層と層の間に原子が吸着するために円筒面の層を壊す必要がある。このような構造が我々に何をもたらしたか、以下ではまず従来のグラファイトを代表とする炭素材料の特徴をまとめ、ナノチューブが材料としてどういう意義をもつかを議論したい。

グラファイトは六方格子からなる層が積み重なってできた層状物質であり、六方格子を形作る共有結合 (sp^2) 結合は層と層との結合に比べて 10 倍程度大きい。従ってグラファイトは層方向に自由に滑る。また層を曲げる変形

に対して柔らかいので、さまざまな不定な構造がいろいろな結晶サイズで存在することが知られている。また、炭素原子は $2s$ 軌道と $2p$ 軌道が混じること (sp^n 混成) によって結合形態を自由に変えることができることが知られ、0次元から3次元までの物質(同素体)を作る。例えば、ダイヤモンドは sp^3 混成によって3次元の炭素固体を作る。またグラファイトやポリアセチレン、 C_{60} (フラーレン)は sp^2 混成によって、それぞれ2次元、1次元、0次元の固体を作る。さらに sp 混成によって、カルピン(クムレン)と呼ばれる1次元物質が知られている。ここでいう次元というのは共有結合の骨格の次元であり、物質が集まってできる次元(3次元)ではない。また3次元の固体でも sp^3 混成と sp^2 混成がランダムに混ざることによって、不定形炭素(アモルファスカーボン)と呼ばれる材料や、さらに sp^3 混成の成分が大きな場合にはダイヤモンド的な炭素(diamond like carbon, DLC)という材料が存在する。このように炭素材料はその形状や次元性からさまざまな名前がついているが、その定量的に明確な定義がないのが現状である。(少なくとも著者はそのように理解している。)

電気化学的世界ではグラファイト(黒鉛)は乾電池の電極として広く使われてきた。化学的に不活性であり、柔いため加工が容易であり、さらに電気を流す性質があるからである。また層方向のずれ変形を利用した鉛筆の芯と

しても歴史が古い。純粋なグラファイトだと芯が柔らかすぎるので粘土を適当に混ぜて焼き、層をずれにくいように固さを調節した芯が6Bから6Hまでの固さがJIS規格で存在する。また炭素棒は溶接で溶接材を溶かす時にまばゆい光を放つアーク放電の電極としても使われている。電気伝導性が良く、元素で最高の融点(3000K以上)をもつからである。高温るつぼや電気炉の電極も同じ理由で黒鉛が使われる。炭は燃料として良く使われるが、必ずしも良く燃える物質というわけではない。酸素原子が炭素と炭素との共有結合を切り酸化物として気体(CO, CO₂)になるには高温(800C)が必要である。一方水をあたためるのに6μm遠赤外線をだす黒体輻射の温度は200C程度である。従って備長炭等を燃やし料理をする場合には、酸化がおきている熱は熱伝導で拡散し輻射によってものを暖めていると考えられる。自然界の繊維や人工繊維を加熱すると、おもに炭化水素物質の水素が離脱(炭化)し、たくさん小さな穴のあいた活性炭ができる。活性炭は、黒鉛の微結晶が集まってできた物質と考えることができ、その大きな表面積(3000m²/g)を利用して、臭いの分子を物理吸着させる脱臭剤や水道中の不純物をとる浄水器などに使われている。また高分子を炭化させて作る炭素繊維(カーボンファイバー)は機械的弾性的な性質に優れ、樹脂に混ぜて固めることでバトミントンやつりざおなどに使われている。最近は高温での強度が鉄に比べ

優れていることを利用して、鉄筋コンクリートの鉄筋に代わりカーボンファイバーが使われることが検討されている。

このように、炭素材料は他の物質ではおきかえることのできない、優れた性質をもち、以外と身近なところで広く用いられてきた物質である。一方、炭素はゲルマニウムやシリコンと同じ IV 属の元素でありながら、半導体として使われることはなかった。それは融点が高すぎるためにシリコンのような大きな単結晶を得ることができなかったからもあるが、半導体の電子状態をもつダイヤモンドにおいても不純物準位を作る置換型の不純物添加が非常に難しいことが問題である。一方グラファイトには禁制帯がないことなど電子状態に半導体応用に対する問題点があった。従って炭素材料は他に変えがたいさまざまな優れた性質を持ち多くの応用が実現されているが、その究極の性質を生かしきることはできなかったといえる。

このような炭素材料から全く新しい炭素の物質として、1985年に C_{60} 分子をはじめとするフラーレンが、また 1991年に ナノチューブが見いだされ、その合成法の進歩と共に非常に大きな期待をもって全く新しい応用が提案されている。その応用とは、炭素材料の極限としての性能を利用したものであり従来のグラファイトからは予想できなかったものである。本稿では、ナノチューブの最近の

進歩を中心に、ナノテクノロジーとしてナノチューブがどのように注目されているか、どこまで技術が進歩しているか、現状で期待されている点がどこにあるかを中心にお話ししたい。

2 ナノチューブの各種合成法

このようなナノチューブはいくつかの合成法で作られる。通常の有機合成や無機化学の手法とはだいぶ様相が異なる。1991年に飯島(NEC, 現名城大ほか)は、炭素棒の直流アーク放電(20A-120A, 20V, Ar 雰囲気 500Torr)によって陰極堆積物の中に多層ナノチューブがあることを電子顕微鏡で見いだした。1993年には飯島らは炭素棒の中にNiCo等の触媒を数%混ぜることによって、アーク放電をする金属容器の中の煤から単層ナノチューブをも見いだした。アーク放電は反応温度を放電の電流量で調整するので、サンプルの純度や半径の大きさを制御するのは大変難しかったが、1996年にSmalley(Rice大学)らはレーザーアブレーション法(YAGレーザー光を触媒の入った炭素棒に当てることによって生じる蒸発)によって単層ナノチューブを温度調節をしながら高効率で得ることに成功した。片浦(都立大)はレーザーアブレーションをする部分全体を電気炉で1000Cから1500Cに加熱することで、ナノチューブの半径を制御することができるこ

とを示した。半径の小さなナノチューブを得るためには、温度を比較的低温に設定すれば良い。また半径制御は、触媒の種類を変化させることによって得られる。ここで得られる単層ナノチューブの直径はおおよそ、1nm から 2nm の間に入るものである。単層ナノチューブは、ナノチューブどうしの弱い面間の相互作用によって束になる性質があり実際には、10-100 本程度のバンドルとかローブと呼ばれる形で存在する。1 つのローブでも半径に $\pm 0.1\text{nm}$ 程度直径をもったナノチューブが混在する。アーク法もレーザーアブレーション法もナノチューブの他に、フラーレンや炭素クラスターを多く生成した金属触媒が残すが、一般にフラーレンの方がナノチューブに比べて (1) 昇華温度が低い、(2) 酸化しやすい、(3) 溶液に溶けやすい等の性質を利用して、昇華精製、酸化や溶解によってフラーレンを除くことによって精製が可能である。酸化としては、酸素雰囲気中で加熱する他に、過酸化水素のような酸化剤を使う方法が知られている。触媒は酸に溶かすことで除くことができる。

最近では、大量合成が可能な方法として化学気相合成 (chemical vapor deposition, CVD) を用いて、炭化水素ガスを触媒と共に熱分解することで連続的に合成する手法が広く研究されている。この方法は遠藤 (信州大) の気相合成炭素繊維 (vapor grown carbon fiber, VGCF または 遠藤ファイバー) の合成と基本的に同じ手法であり、ナノチューブ

ブを効率よく作る反応条件が研究の焦点になっている。
CVD 法では、Hafner(Harvard 大)らは、nm の大きさの微少な触媒から一本のナノチューブを合成することに成功している。この他には楠(ファインセラミックセンター)らは SIC を 2000 度以上で加熱して、Si を蒸発させた残りの部分に方向のそろった多層ナノチューブを合成したり、京谷(東北大)、Tang(香港科技大)らは、ゼオライト等の多孔質の孔の中にナノチューブを合成するいわゆる鑄型(テンプレート)法などを報告している。

現在では、実験室レベルのナノチューブは市販され、純度や半径を指定して購入することができるようになっている。湯村(物質研)らは、CVD 法で作られたナノチューブを研究用に広く提供する体制を作り始めている。ナノチューブ研究を始めるにあたって試料を得る環境は十分整っていると考えられる。

3 ナノチューブの特徴の概略と応用

合成された単層ナノチューブを応用に生かすには、その特徴を理解することが必要である。ナノチューブを肉眼で見ただけでは、黒いふわふわした煤の形、またはナノチューブロープを固めた紙状(バッキーペーパーと呼ばれる)の形なので、通常の炭素材料と一見して違いを見いだすことはできない。試料にどれくらいナノチュー

ブが含まれているかを調べるには、透過電子顕微鏡 (TEM) で直接観測するか、ラマン分光によって、ナノチューブに特徴的な $100\text{-}200\text{cm}^{-1}$ 付近のスペクトル (直径が振動するモード) があるかどうかを確認することができる。

単層ナノチューブの特徴は次のようにまとめることができる。

1. 円筒の立体構造を 2 つの整数 (n,m) で定義。様々な螺旋構造が可能。
2. 螺旋構造に依存して、電子状態が金属にも半導体にもなる。
3. 円筒面は化学的に不活性。物理的な吸着面。
4. すべての原子が表面に存在。また円筒内側の面も持つ。
5. 理想的な、機械的強度、電気伝導度、熱伝導度を持つ。

この特徴の詳細は、多くの基本文献や解説に譲ることにし、ここでは以下の応用を理解するのに最小限の説明にとどめたい。円筒の赤道を一周するベクトルは展開すればグラファイトの六方格子ベクトルなので、2次元の六方格子の 60 (または 120) 度の角度に開いた 2 つの基本格子ベクトル (a_1, a_2) をそれぞれ何個進むか $(na_1 + ma_2 \equiv$

(n, m) であらわすことができ、2つの整数 (n, m) で螺旋構造をあらわすことができる (図 1)。この2つの整数の取り方は任意でありいろいろな螺旋構造をつくる。実際の走査トンネル顕微鏡の測定でもさまざまな螺旋構造が一樣に存在していることが知られている。

3.1 半導体デバイスへの応用

グラファイトの電子状態は、エネルギーギャップが無い物質として知られる。物理の言葉でいえば価電子帯と伝導帯が波数空間の1点で接する構造になっている (図 2)。円筒構造では、赤道方向には周期境界条件が課されるので、赤道の長さの整数分の1のドブロイ波長をもった電子しか存在し得ない。このことは、図 2 のグラファイトの電子状態をナノチューブの軸に相当する方向に等間隔に切ることに対応し、その切口の集まりが1次元のナノチューブの電子状態になる。この切口が上記の接している点を通る場合には金属状態が、通らない場合には半導体状態が実現する。この違いは (n, m) の値によって決まり、 $1/3$ が金属、 $2/3$ が半導体になることがわかっている。従って一般のナノチューブの試料は、多くの異なる (n, m) を持つ混合物なので金属チューブと半導体ナノチューブが混在している。従って半導体デバイスを作るためには、半導体チューブだけを取り出す作業が必要になってくる。Aouris (IBM) らは混在した試料を酸素雰囲気中で電流を

流し，金属ナノチューブだけがジュール熱で酸化することを利用して半導体チューブだけを取りだすことに成功している。この半導体チューブに電極をつけ電界効果トランジスタとして，NOT の電子回路を nm の大きさで作ることを 2001 年春に報告した⁷。Dekker(Delft 工大)らはさらに，原子力顕微鏡 (atomic force microscope, AFM) や STM を使ってナノチューブ一本を移動かつ測定し電極をつけることで，メモリーとして SRAM を作ることをごく最近の論文で報告している⁸。

3.2 Li 二次電池への応用

グラファイトの表面は化学的に反応性に乏しい。価電子はパイ電子でありパイ電子の伸びる方向に原子が近づいて来ても電荷を移動するだけで共有結合をつくることは無い。(唯一の例外がフッ素と臭素でありグラファイトの sp^2 混成が sp^3 混成軌道に変形することで共有結合を作ることが知られている。) グラファイトの層間に電荷移動を伴って原子が挿入されることによってできる物質群をグラファイト層間化合物 (graphite intercalation compounds, GIC) として知られる。この挿入する反応は可逆であり，これを利用してリチウムイオン電池に代表される 2 次電池として広く利用されている。リチウムイオン電池に関することは電気化学会の読者の皆様の方が遥かに詳しいことであろう。

ナノチューブをリチウムイオン電池に利用すると、性能が上がるのはいろいろ理由が考えられている。円筒面が重なってできる新しい層間の構造であること、すべてが表面原子であること、また円筒の内部も吸着することができる。グラファイトの場合には C_6Li の化学量比で入ることが知られその電気容量は 372mAh/g である。最近の下田らによると、単層ナノチューブの場合には C_3Li 程度まで入り約 2 倍の容量になる。これは単層ナノチューブの両端についているキャップと呼ばれるフラーレン半球状のもの (図 1 参照) を過酸化水素で酸化することで取り去り、Li を円筒面内部まで入れることで実現したものである⁹。また、ナノチューブを鋼鉄球で粉碎し、端の部分を相対的に多くすると、最初の放電量を 1000mAh/g を越えるデータが報告されているが、この場合には端のダングリングボンドに Li がつくので充放電可能な可逆な成分が少なくなることが知られている。キャップを取り去った開口 SWNT は開口部から、さまざまな物質が入ることが知られている。例えば、ガス、液体、固体、さらにフラーレン等分子が入る。ただ入るだけでなく、ナノチューブの円筒内で光や熱等で化学反応させると、1次元の物質を合成することができる。このように新しい化学反応の場としてナノチューブを利用することが考えられている。また、Eklund(Penn State 大) は吸着するガスの種類によって、ナノチューブの熱起電能の値が正から負まで大

きく変化するので，極微量のガスセンサーとして利用できることを提案している．

3.3 スーパーキャパシターへの応用

一方ナノチューブをスーパーキャパシター（または電気二重層キャパシター）と呼ばれる，静電容量として電気をため込む研究がナノチューブによってなされている。キャパシターも電池と同じ様に電解液でイオンを運ぶのであるが，電極と反応をおこさないで電荷を移動するだけなのが二次電池と違うところである．ここでは最近の An（韓国，Sungkyunkwan 大学）らの報告をもとに紹介したい¹⁰。スーパーキャパシターは，電荷の移動によってエネルギーをため込むので，大電流を流すことができる，10 万回を越える充放電に耐える，充放電時間が短いなど，二次電池とは相補的な性能をもつ．一方蓄える電気量は重さあたり二次電池の 1/10 程度なので，車の発進時やモータを使う時の始動時の瞬間的に電気が必要な場合のバッファとして二次電池と一緒に使うことが普通である。キャパシターの静電容量を $C[\text{F}]$ ，電圧を $V[\text{V}]$ とすると電気を蓄えられる最大量は $CV^2/2$ であり，また回路に直列につながっている内部抵抗を $R[\Omega]$ とすると単位時間に放出できる電力の最大値は $V^2/(4R)$ で与えられる。従って静電容量が大きく，内部抵抗が小さいものがスーパーキャパシターとして良い性能を示す。実際の単層ナノチューブを塩化

ビニリデンをバインダーとして固めて 1000 度 C でアニールしたものは、180F/g の静電容量を持ち、20KW/Kg の電力を供給することができる。ここでバインダーの役割はキャパシターを固めるだけでなく、ナノチューブ間に作られるポア (孔) の大きさを調整する役目を持っている。静電容量を決めるのはこのポアの大きさと密接に関わっている。ポアの大きさが 2nm 未満、2nm 以上 5nm 以下、5nm 以上で 3 つに分類され、マイクロポア、メソポア、マクロポアと呼ばれている。電解液のイオンの大きさにもよるが、メソポアと呼ばれる 3-5nm 程度の時に静電容量が最大になることが知られている。また最大電力を決める要素は内部抵抗を小さくすることである。内部抵抗を決める要素は、電解液のポア中のイオンの移動度、電流を集める金属電極との接触抵抗等が直列で効き、またナノチューブの表面積が並列で効く。従って、直列で効く要素を最小にし、並列できく要素を最大にすれば、最大電力を得ることができる。ナノチューブで作られるキャパシターの表面積大きさ $357\text{m}^2/\text{g}$ は、活性炭素繊維の表面積の大きさ $3000\text{m}^2/\text{g}$ に比べると小さいが、バインダーを熱処理することで作られるポアの大きさが均質な分布を持っているために、その他の要素を最適化できる点が大きな強みとなっている。さらにナノチューブを立体的に並べてポアの制御を正確にできれば、ナノチューブの表面積を活性炭素繊維以上に設定することができるので

キャパシターとして大きな値を持つことが期待できる。鑄型 (テンプレート) 型のナノチューブに交互に電極をつけることができれば，大きな静電容量を得ることが期待できるが，実現はされていない。

3.4 人工筋肉への応用

動物の筋肉は，神経の電氣的な信号によってイオンの出入りが生じ，その結果二種類のたんぱく質が相対的にずれることで収縮がおきる。電氣的な信号を機械的な信号に変化する仕組みをナノチューブで作ることができる。Baughman (Allied Chemical) らは，ナノチューブの粉末を両面テープにつけ両面に電極を取り付け食塩水の中にいれ電気をかけると，両面テープが曲がるということを報告した¹¹。これは，電気によって，イオンが集まりナノチューブ上に電子が多くなる面と少なくなる面が生じることによっておこる。ナノチューブ上の電子が多い状況では炭素原子間の距離が1% ぐらい伸び，少ない状況では1% ぐらい縮む。通常のグラファイトでも見えていはずであるがこの伸び縮みを薄く長い両面テープにナノチューブを薄くつけることでテープを曲げさせる力に変換したものである。この変換もスーパーキャパシターの時と同様に化学反応を伴わないので，10KHz の周波数の交流にも追従できるほど反応が速い。この究極のかたちとして，2つのナノチューブを絶縁して並べると電気に

よってくねくねするような動きをつくることができる。
これを用いて、1nm - 100nm の大きさで筋肉をつくる
ことができる。血管の中を自由に動くロボットの駆動力
として、またジェットエンジンの中のような高温下で羽
の向きを変える駆動力として利用が検討されている。

3.5 水素吸蔵，燃料電池への応用

ナノチューブの表面積が大きいことを利用して、特に
水素吸蔵材料として注目されている。現在の吸蔵量は 100
気圧で重量 5% 程度の水素が入る。これは 40g の炭素で 2g
の水素 (1 モル) が入るので、気体だけでは 100 気圧では
 224cm^3 の体積になるが、ナノチューブ中ではの比重が約
 $1.4\text{g}/\text{cm}^3$ であるから、水素で膨張しても 35cm^3 の体積に
水素を閉じ込めることができる。しかも気体に比べ安定
に安全に閉じ込められるので、車などのような条件の厳
しい状況にも適している。この水素ガスと大気中の酸素
を使って燃料電池を動かして発電してモーターを動かす
ことが提案されている。これは、2 次電池による蓄電よ
りかなり軽量でエネルギーを蓄えることができる。また
この燃料電池の電極としてもナノチューブが最近 NEC 等
から提案されている。メタノールを利用して音も無く電
気が生成されているものを目の当たりにすると将来の実
用化が非常に重要なテーマであることを痛切に感じる。

3.6 走査プローブ顕微鏡への応用，フィールドエミッタ

先が細いことを利用して，AFM や STM 等の走査プローブ顕微鏡の先端 (チップ) にナノチューブを利用することは既に実現している．中山 (大阪府立大) らは電子顕微鏡の下で独自に開発したカートリッジから従来の Si チップの先端にナノチューブをつける技術をもち，既にそのチップは市販されている．従来のチップに比べ数 nm (MWNT) しか幅がなく，柔軟で測定する表面を傷付けず，細長い性質を利用して，奥が深い構造や従来見ることができなかった生体物質の観測によって次々と成果をあげている^{4a}．また松本 (AIST) らは水で濡らしたタンタル金属表面をナノチューブチップで電流を流すとそのチップのなぞったところだけ酸化し，2nm の量子細線を描いて見せた．また，電界研磨したコーン上の半導体の上に一つ一つ SWNT をつけて，究極のフィールドエミッタ を作り 20V ぐらゐの低電圧で電子を放出させることに成功させている^{4c}．フィールドエミッタ を利用したディスプレイは既に Samsung (韓国) が実用に耐える壁掛け TV の試作機を 2001 年に作成している．カラーの動画を見ることができ，将来的には 42 インチの TV を消費電力 50W で動作させ，1 インチあたり 20 ドルの値段で生産したいと目標を定めている．フィールドエミッタ を利用した発光源はすで

に高輝度を得ているが、伊勢電子の試作機は電球として使えるぐらいの明るさを得ている。今後蛍光灯に代る高効率の光源として実用化が考えられる。

4 今後の展望

このようなナノチューブ研究は、市販されているナノチューブを購入すれば、今日からでも研究を開始できる。ナノチューブの評価も、Ado Jorio (MIT) らによって、共鳴マイクロラマン効果を用いて一本のナノチューブの構造や電子状態を評価することも可能である。筆者らは共鳴ラマン効果について詳細に研究をおこなっていてラマン効果から得られる情報を詳細に分析して見せた¹²。非接触、大気圧で測定できる手法は今後のナノテクノロジーの基本的な手法となることが予想される。電気化学の分野でも、2次電池やキャパシターのエネルギーを貯める材料の他にも、イオンと機械的駆動を応用した筋肉、イオンと化学反応を閉じ込めた空間で行う応用、特に医学や生理学上での応用などまだ未知の可能性を多く含んでいると考えられる。こんなことはできないか？ そんな新しい発想から大きなナノチューブの応用がさらに展開されることを期待したい。

謝辞: 本稿に関連するナノチューブの研究の一部は、文部省科学研究費の援助による成果である。

[文献] 以下に代表的な本と関連する解説を紹介する。
ナノチューブの文献数は非常に多いので、詳しい文献は省略した。もう少し専門的な解説記事の文献、Web等を参考されたい。

- 1) “Physical Properties of Carbon Nanotube”, R. Saito, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus, Imperial College Press London (1998).
- 2) “カーボンナノチューブの基礎” 齋藤 弥八、坂東 俊治 著、コロナ社 (1998).
- 3) “Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes”, M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus and P. C. Eklund, Academic Press, New York (1995).
- 4) 最近のナノチューブの特集号として、(a) 『カーボンナノチューブ – 期待される材料開発』、シーエムシー出版, <http://www.cmcbooks.co.jp>. (2001.11), (b) 『カーボンナノチューブ – ナノデバイスへの挑戦』、化学フロンティア 2, 田中一義編、化学同人 (2001.1) 化学関連中心解説特集号。(c) 信学技報, ED2000-274-281, (2001.3), 電気情報通信学会、などがある。
- 5) “Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties and Applications”, Eds. M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus and P. Avouris, Springer-Verlag (2001), 最新の共

著の専門書。

- 6) M. S. Dresselhaus and P. C. Eklund, *Advances in Physics* **49**, 705 (2000). ラマン効果の総説。
- 7) P. G. Collins et al., *Science* **292**, 706 (2001).
- 8) A. Bachtold et al., <http://www.sciencemag.org/sciencexpress/recent.shtml>, Oct 4th issue (2001).
- 9) H. Shimoda et al., *Phys. Rev. Lett.* in press (2001).
- 10) K. H. An et al. *Adv. Funct. Mater.* **11**, 387 (2001).
- 11) R. H. Baughman et al., *Science* **284**, 1340 (1999).
- 12) M. S. Dresselhaus et al, *Carbon*, in press (2001).
Review Article.

<http://flex.ee.uec.ac.jp/rsaito> に著者の Home Page がある .

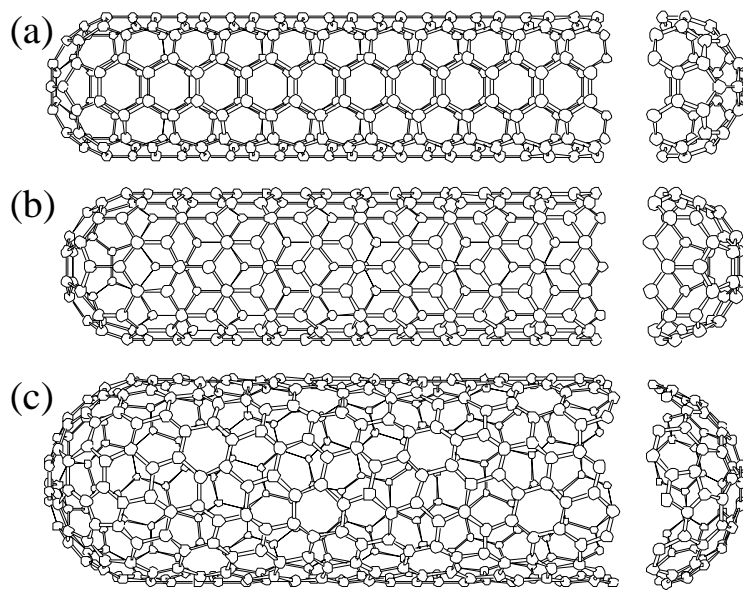


図1 ナノチューブにはさまざまな立体構造がある．立体構造は2つの整数 (n,m) で指定される．図は (a) $(5,5)$ アームチェア型, (b) $(9,0)$ ジグザグ型 and (c) $(10,5)$ カイラル型という名前がついている．(a), (b) は金属、(c) は半導体になる。

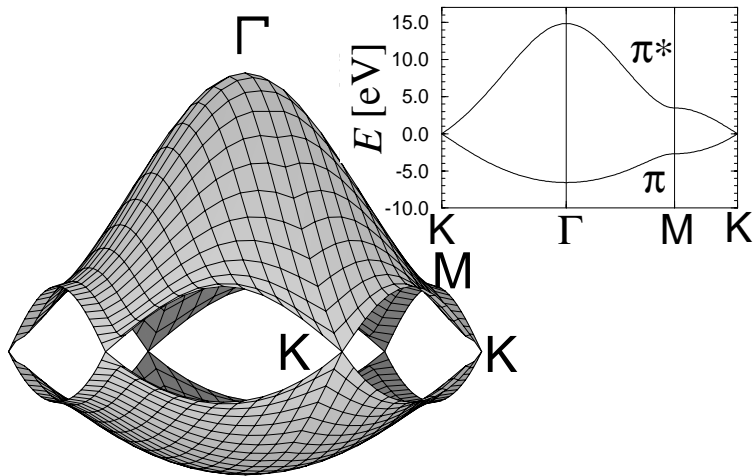


図2 2次元グラファイトのパイ電子の分散関係を立体的に表示したもの。(inset は従来の方法による表示) 上半分が伝導帯、下半分が価電子帯、伝導帯と価電子帯が逆格子空間の六角形の角のK点のところで接しているのでゼロギャップ半導体になる。