

第1編

第1章 ナノカーボン (CNT/グラフェン/フラーレン) 技術の現状と動向

東北大学大学院理学研究科・齋藤理一郎

1. 1. 1. ナノカーボンの紹介

ナノカーボンは、ナノメートル（10億分の1m）の大きさの構造をもつカーボン（炭素）からなる物質群である。ナノカーボンには、 C_{60} 分子（フラーレン）、ナノチューブ、グラフェンが代表的な物質である（図1.1）。この他にも、円錐形のナノホーン、短冊状のグラフェンリボン、ナノチューブの円筒内にフラーレンを内包したピーポッド、金属原子を内包した金属内包フラーレンなど、いろいろな物質が存在する。本章ではこれらの物質を順に説明する。これらのナノカーボンはいずれも天然に存在せず、人工的に作られたものである。またナノカーボンの種類は、今後も増えていくものと考えられる。さらに、このナノカーボン物質のほかにもBN（窒化ホウ素）でできた類似の構造を持つ物質群もあり、周辺物質として注目が必要である。

ナノカーボン母材となるグラファイト（黒鉛）は、常温大気圧で安定な物質であるが、その融点が非常に高い（4200°C）のため単結晶を得ることは難しく、多くのグラファイト関連の炭素材料は多結晶または無秩序な構造である。自然に取れるカーボンもしたがっていろいろな不規則な構造を持つ。カーボンを材料とする試みの歴史（炭素材料科学、炭素材料学会がある。）は長く、カーボンファイバーやリチウム蓄電池の負極材料など軽量化、強度材料、カーボンブラックなどの導電材料や対摩擦材料、エネルギーに関連した重要な材料を提供してきた。その代表的な物質が、炭素繊維（カーボンファイバー）である。炭素繊維は、最新の飛行機（ボーイング787）のフレームに使われることに代表されるように、軽量強度材料として広く応用されている。従来の炭素材料は、その構造がミクロン程度であり、光学顕微鏡や、走査電子顕微鏡（SEM）でその構造が確認できるものも多い。炭素繊維のような、応用が確立した炭素材料がある中で、さらにナノカーボンが注目を集めている理由は、カーボンが本来持っている究極の性質（機械的特性、熱伝導特性、電気伝導特性など）を引き出すことが期待されているからである。究極の性質を示す数値は従来の炭素材料の特性

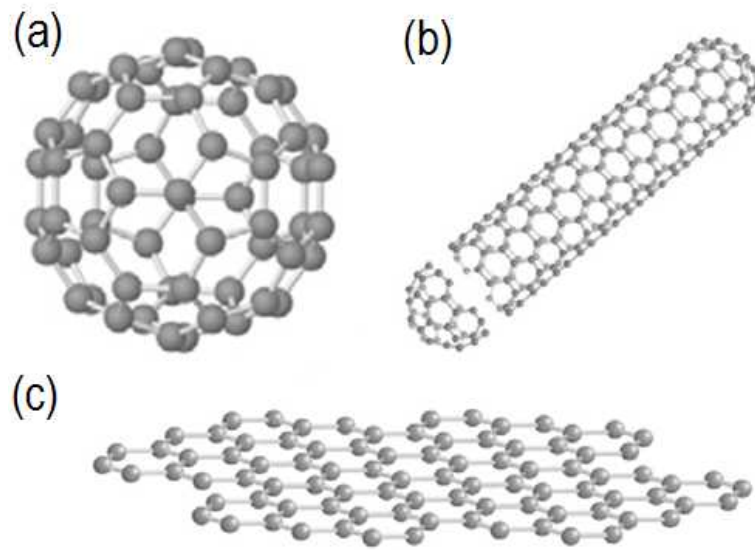


図 1.1 ナノカーボンの代表的な物質 (a) C₆₀分子 (フラーレン)
(b) カーボンナノチューブ、(c) グラフェン

とはけた違いに良いものであり、これらの特性は物質の量子性によるものである。したがってナノカーボンを本質的に理解するためには、量子力学や固体物理学の知識が必要になってくる。本稿ではこのような記述までは踏み込まないが、ナノカーボンの研究を進めるのであれば、量子力学や固体物理学の基礎的な知識が必要であることをご理解いただければ幸いである（基礎文献参照）。ナノカーボンの特性は、他の物質ではむろんのこと、従来の炭素材料でも決して得ることができないぐらい、いずれも驚くべきものである。この意味でナノカーボンを従来の炭素材料とは異なった新素材として理解していただくのが良いと思われる（ナノカーボンを研究する学会としてフラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会がある）。

グラファイトは、原子層が積層した層状物質であり、その1原子層は炭素原子が蜂の巣（6角形、化学の言葉では6員環）構造をしている。このグラファイト1原子層をグラフェン（Graphene、英語の発音ではグラフィンに近い。水素化したグラフェンを Graphane と呼ぶが、この発音がグラフェンに近いので、国際会議などでは発音に注意する必要がある。）。グラフェンを海苔巻きのように円筒状に丸めた構造がカーボンナノチューブ（以下は単にナノチューブと呼ぶ）である。また12個の6角形を5角形にすることにより、凸面の曲率を作り、サッカーボールと同じ形状の閉曲面分子を作ることができる。これがC₆₀分子である。閉曲面分子の総称名をフラーレンと呼ぶ。フラーレン分子1個にお

いて、 x 個の 6 角形と y 個の 5 角形からなるとして、多角形で閉曲面を作るときの点と辺と面の数の関係であるオイラーの定理[(点の数: $(6x+5y)/3$) + (面の数: $x+y$) - (辺の数: $(6x+5y)/2$) = 2]を適用すると、 $y=12$ が答えになり、 x は不定 (任意の数) という答えがでる。このことは 5 角形の数が 12 個である限り、6 角形の数が何個でも閉曲面を作ることができることを意味する。この結果、5 角形が 12 個からなるフラレンの仲間が無数 (幾何級数的な組み合わせの数) に存在する。実際に異なる分子構造の数は、 C_n としたとき可能な構造は n^9 に比例することがわかっている。そのうち安定な分子構造が計算で分かっている、そのうち実験で約 200 種類合成単離されている。

フラレン、ナノチューブ、グラフェンと呼ばれるナノカーボンを代表する物質が、長い炭素の歴史の中の短時間に立て続けに現れた。1985 年クロトーらは C_{60} 分子 (フラレン) を、1991 年飯島はナノチューブを、そして 2004 年ノボセロフらはグラフェンを発見し、それぞれ 0 次元、1 次元、2 次元のナノカーボン物質を提供した。これらは、いずれも個性的な特徴を持っていて、さまざまな応用が考えられている。1996 年度のノーベル化学賞に、ハロルド・クロトー、リチャード・スモーリー、ロバート・カールが C_{60} の発見に対して受賞した。また 2010 年度のノーベル物理学賞に、グラフェン研究に対してガイム、ノボセロフが受賞した。このように、ナノカーボンは、ナノサイエンスを代表する物質として、広く科学や技術の世界で認知され、熾烈な技術開発、科学の研究が展開されている。

1・1・2 ナノカーボンの技術と現状

次に半導体デバイスなどに応用されることが期待されているフラレン、ナノチューブとグラフェンを比較しながら技術と現状を概観したい。

(A) フラレンの技術と現状

フラレンは、合成技術および精製技術が確立し、1 種類のフラレン分子固体を得ることができる。この分子を化学修飾 (OH 基をつける) して、水溶性にしさらに機能性を持った分子を付加する有機化学は広く展開されている。従来の鎖状分子、環状分子に加え、フラレンのような閉曲面分子の登場は、有機化学において、立体的な構造を含むより複雑で新しい分子を創生することを可能にした。閉曲面分子に固有な構造として、合成時にフラレン内部に金属を入れた金属内胞フラレン分子がある。これは新しい人工原子を創生したといっ

てよい。たとえば、 C_{82} 分子にガドリニウム (Gd 原子) を入れた内胞フラーレン $Gd@C_{82}(OH)_x$ (@の記号は、 C_{82} の中に Gd があるという表記) は、核磁気共鳴による断層撮影 (MRI) の造影剤に応用されている。 C_{82} 分子を水溶性にすることで、Gd を原子単位で分離し MRI の像の解像度を上げる効果や、Gd の副作用 (弱毒性) を C_{82} で包むことで抑える効果がある。このほかフラーレンは、ナノの大きさの粒子を利用した化粧品や、ゴルフのヘッドなどの強度材料など、物理的、機械的な応用が提案され実用化されている。

(B) ナノチューブの技術と現状

ナノチューブの技術は、合成技術の進歩により、特定の半径だけを選択したナノチューブ試料ができています。さらに複数の界面活性剤を利用して、金属および半導体ナノチューブの分離、さらにカイラリティ (後述) と呼ばれる立体構造の分離精製技術が確立した。これらは発見以来不可能な技術と思われていたので、ナノチューブの合成技術は、ここ 2010 年以降の進歩が著しく大きい。界面活性剤によって分類されたナノチューブは、1 種類の立体構造に精製できるので、水に溶かすと光吸収の差によって 7 色になり、発光デバイスなどの光学的な応用が期待されている。

一方界面活性剤 (絶縁体) がついたナノチューブは、電気伝導に不向きなので、直接半導体デバイスに応用できない。界面活性剤を取り除く技術もあるが、ナノチューブの構造欠陥が増える問題点がある。この問題点をなくすために、構造基板上に化学気相蒸着 (chemical vapor deposition, CVD) でナノチューブを直接合成する技術もでき、ナノチューブがランダムにつながった薄膜がをつくることができるようになった。この薄膜をマスク、エッチングすることでナノチューブの半導体デバイスを作ることができるプロセス技術が確立している。これによって、ナノチューブのトランジスターができただけでなく、さらに発展しトランジスター部分だけでなく、電極や配線を含め、炭素だけで半導体デバイスを作ったという技術報告もある。このような全てカーボンのデバイスは、数百度の高温での動作が期待できる。また、ナノチューブをインクに混ぜ、インクジェットプリント法で回路を直接印刷する技術も確立している。このように、半導体ナノチューブを利用したトランジスターは、Si のトランジスターの技術に確実に近付いているといえる。この究極のデバイスが、1 本のナノチューブを利用したデバイス素子である。この 1 本のナノチューブだけを利用したデバイス素子は、実験室レベルでは成功しているが、プロセス技術の確立が必要であり、実用化は現状ではまだ難しい。特定の場所にナノチューブを

1 本置く技術が課題となる。

ナノチューブ薄膜デバイスを利用した、ガスセンサー、バイオセンサーなどの応用も展開している。このセンサーの特徴は、分子1個、たんぱく質1個を測定することができる高精度センサーであり、極限のセンサーと考えられている。多層ナノチューブの合成とその応用も、プラスチック（金属）とナノチューブとの複合材としての応用として、電気伝導材料、熱伝導材料、強度材料の応用が考えられている。電気伝導材料としては、非常に小さい場所を加熱するヒーターとしての応用が広く提案されている。またパソコンのCPUなど、小さいところに発生する熱を外側に逃がす熱伝導材料、また熱流を電気に変える熱電材料としての応用も考えられている。化学の世界では、ナノチューブの中空の円筒内部に分子をいれ、ナノチューブ内で重合させる「ナノ試験管」としての応用が注目できる。たとえば、コロネンという分子を重合するのは、非常に難しいと考えられていたが、ナノチューブ内にコロネンを入れて重合反応を起こすと、高い収率で合成できることが報告されている。ナノチューブの内部など限られた空間で合成反応を行うことで従来重合できなかった分子が簡単にできる利点があり、その応用範囲は非常に大きい。

(c) グラフェンの技術と応用

グラフェンの技術は、まだ試行錯誤の段階であるといえるが、参画する研究者の数が非常に多いために、技術の進展が非常に速いのが特徴であるといえる。グラフェンの応用のもっとも期待されているのが、ITO（インジウム、錫、酸素からなる透明で電気を流す物質）にかわる透明電極としての応用である。炭素だけからできるグラフェンの透明電極は、希少金属を使わない点と、利用後の処分が容易（燃やすだけ）な環境に優しい物質として期待されている。この応用を実現するために、CVDをもちいて大面積でグラフェン薄膜を合成する技術が、韓国、日本、中国を中心に広く行われている。CVDでグラフェン薄膜を合成すると、薄膜状に結晶の核が多数ありそこから結晶成長がおこりお互いが重なってできる多結晶構造であり、1つのグラフェン単結晶から得られる究極の電気伝導特性を得ることはできない。しかし、スマートフォンなどのタッチパネルでは、動作速度も電気伝導特性もそれほど高い性能を必要とせず、透明(90%以上)でシート抵抗値(100 オーム/□)がITOに匹敵すればよいという条件があり、この分野の応用は近年中に実現することが期待できる。中国では、スマートフォンのタッチパネルで、グラフェンではなくナノチューブ薄膜を利用された製品が実用化されている。タッチパネルの応用に対する社会的要請が非常に高いこ

とが両者を比較した研究を加速している。

一方単結晶グラフェンの究極的な性質を利用した、半導体デバイスの研究は、まだ基礎研究の段階であるといえる。デバイス化の課題として、(1) プロセス技術の確立、(2) オンオフ比の向上、(3) 動作特性の向上の方法など、基本的な問題を多く含んでいる。グラフェンは、エネルギーギャップがなく光学的応用はあまり進んでいないが、電子の状態密度がフェルミエネルギーのところ（ギャップが0のところ）で0であり、光励起した電子が価電子帯になかなか緩和しない性質を利用して、グラフェンを誘導放出（レーザー）物質として利用する試みがある。誘導放出は確認しているが、レーザー発振するにはいたっていない。

このように、フラーレン、ナノチューブ、グラフェンという3種類のナノカーボンの技術と応用は、発見されたときからの時間が長い方がより高い技術と応用が確立しているといえる。ナノチューブとグラフェンに関しては、電子デバイスとしての応用として、世界中の半導体企業の大規模参画があり、今後Siに匹敵する大きな産業に成長することが期待できる。実用化、製品化は、2020年ぐらいで十分実現されると思われる。企業競争の激しい分野であり、基礎研究の深い理解と、現状と展望の正確な把握をすることが、ナノカーボンの技術分野での開発に着手する上で必須である。応用としては、(1) 社会的要請の高さ（医療やスマートフォン）、(2) 材料の供給量、価格、(3) 材料の品質評価、管理(4) 安全性、環境への配慮、などが重要なキーワードであると思われる。

参考文献：基礎的な本を以下に示す。

- (1)「カーボンナノチューブの基礎と応用」 齋藤理一郎、篠原久典編、培風館。
- (2)Physical Properties of Carbon Nanotubes, by R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, World Scientific.
- (3)量子力学や固体物理学の教科書は多いが、著者の初心者向け教科書として、「量子物理学」齋藤理一郎、培風館。「固体基礎物性」齋藤理一郎、朝倉書店がある。ナノチューブの研究に焦点を当てた研究テーマが書かれている。

第 2 編

第 1 章 カーボンナノチューブ の基礎

2. 1. 1 カーボンナノチューブ の種類

カーボンナノチューブは、炭素原子だけからなる円筒状の物質である。中空は真空であり、両端が閉じていなければ、中に分子や原子をいれることができる。直径が 1nm(ナノメートル, 10 億分の 1m)、長さが 1 ミクロン (1000 分の 1mm) 程度の微小で細長い形状である。円筒面は黒鉛(グラファイト)の一原子層であるグラフェンを丸めた形であり、円筒面の曲率を考えなければ炭素原子は六方格子をとる。ナノチューブは円筒の巻き方によって直径の大きさを自由に取れるだけでなく、六角形の向きをナノチューブの軸に対して自由に傾けることができる。このような多彩なナノチューブの立体構造は、2つの整数(n, m)で指定でき、これをカイラリティと呼ぶ。カーボンナノチューブの大きな特徴として、立体構造に依存して、金属ナノチューブと半導体ナノチューブが存在することである。これが、本章の概要である。以下に順に説明する。

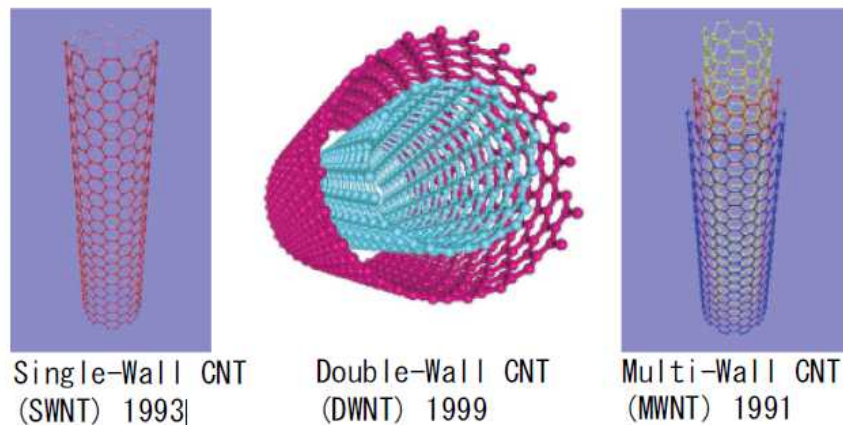


図 2. 1. 1 左から単層ナノチューブ、2層ナノチューブ、多層ナノチューブ。年号は発見の年度である。

ナノチューブには、円筒形の層の数が 1 層、2 層、多層のナノチューブがあり、それぞれ単層ナノチューブ(single wall carbon nanotube, SWNT)、2層ナノチューブ(double wall carbon nanotube, DWNT)、多層ナノチューブ(multi wall

carbon nanotube, MWNT) と呼ぶ (図 2. 1. 1)。特に 2 層の場合二層ナノチューブと呼ぶ理由は、単層ナノチューブと比べ二層ナノチューブは機械的な性質や、そのほかの応用で利用する場合における性質が大きく異なるからである。また、多層ナノチューブと比べても独立して扱った方が便利である。

実験で観測される単層ナノチューブは、両端がキャップと呼ばれるフラーレンの半球で閉じている (図 2. 1. 2)。このキャップは、酸素雰囲気中で加熱すると酸化し開いた構造になり、開いた口から分子などが自然に入る。単層ナノチューブどうしは、面間のファンデルワールス引力によって不規則な束状 (ゆでる前のスパゲッティの束のようなイメージ) になる。これをロープまたはバンドル (bundle) と呼ぶ。ナノの大きさでは、この引力は無視できないほど大きく。ナノチューブは単独、ロープでも水溶性ではない。図 2. 1. 2 の右側部分は、キャップとナノチューブ本体の部分を離して描いてあるが、その切り口の部分の形状から (a) アームチェアチューブ (5, 5)、(b) ジグザグチューブ (9, 0) (c) カイラルチューブ (10, 5) と呼ばれる。ここで、2 つの整数は、ナノチューブの立体構造を決めるカイラル指数 (2. 1. 2 節参照) と呼ばれるものである。

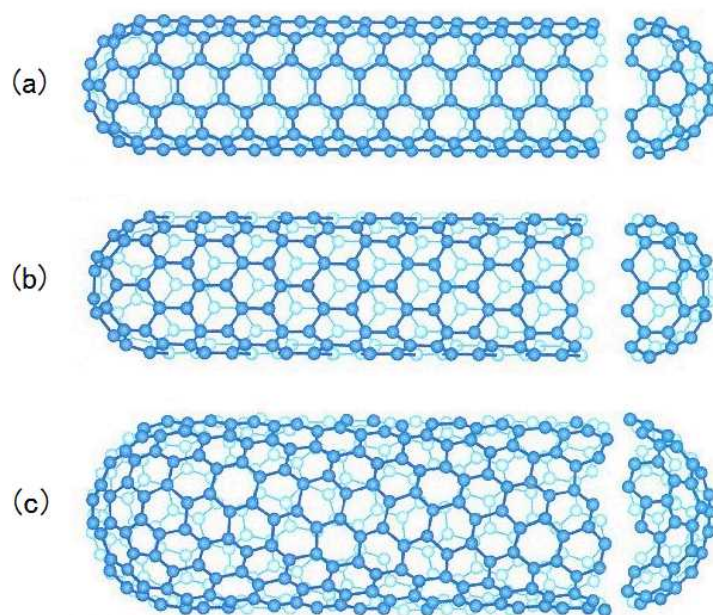


図 2. 1. 2 チューブの分類: アームチェアチューブ (5, 5)、(b) ジグザグチューブ (9, 0) (c) カイラルチューブ (10, 5)。チューブの軸に対するグラファイトの六角形の向きが (a) から (c) の場合で異なる。(a) と (b) は六角形の向きが軸に対して対称的である。(c) は、螺旋対称性を持つ。チューブの終端は、フラーレンの半球 ((a) と (b) は C_{60} の半球、(c) は C_{140} の半球で閉じている。

2. 1. 2 単層ナノチューブの立体構造

この節では単層ナノチューブの立体構造を2つの整数(n, m)で定義をする。層状物質であるグラファイトの1層の原子面(グラフェン)は六方格子(蜂の巣構造)である。このグラフェンが丸まった形がナノチューブの円筒構造である。

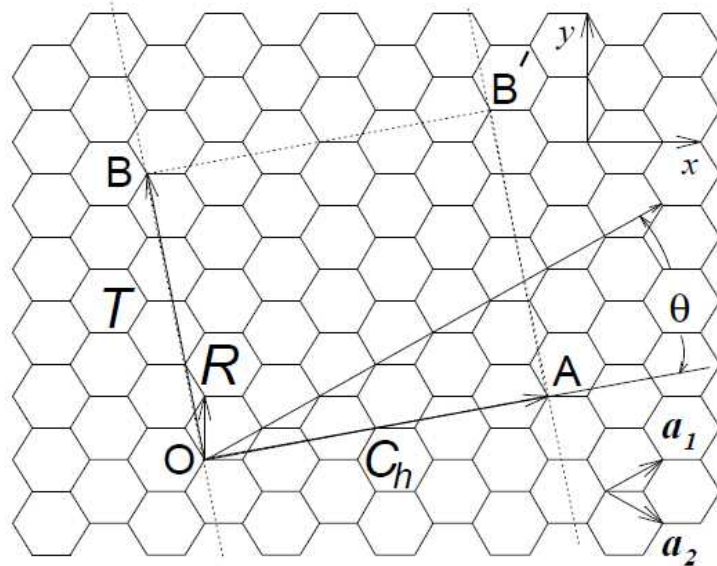


図2. 1. 3 チューブの展開図: 0 と A, B と B' を つなぐとチューブができる。OA が赤道方向のカイラルベクトル C_h 、OB が軸方向の並進ベクトル T、OR は対称性ベクトル R と呼ぶ(本文では説明はない。) チューブの単位胞の長方形 OAB'B 中に N 個の6角形がある。 a_1 , a_2 は六方格子の基本格子ベクトルである。 a_1 と C_h のなす角がカイラル角 θ と呼ぶ。図は $C_h=(4, 2)$, $T=(4, -5)$, $N=28$, $R=(1, -1)$ である(本文参照)。

チューブの構造は、円筒面の展開図においてチューブの「赤道」に相当するベクトル(図2. 1. 3の OA)で指定できる。OA をカイラルベクトル C_h と呼ぶ。 C_h を六方格子の基本格子ベクトル a_1 , a_2 を用いて

$$C_h = n a_1 + m a_2 \equiv (n, m), \quad (n, m \text{ は整数})$$

と表す。展開図からチューブを作るには、図において 0 と A, B と B' を つなぐ。ここで OB と AB' は OA と直交し、格子点 0 と A を通る平行線である。2 つの平行な線分 OB と AB' が、六方形を切り取った部分の形は合同である。したがって 0 と A, B と B' を つないだ部分の六角形は正六角形であり、任意の (n, m) の値で六角形を歪ませることなくナノチューブの立体構造を作ることができる。ここで円筒面の曲がっている効果は無視している。円筒面の曲率の効

果は主に直径の2乗に反比例し、非常にわずかではあるが螺旋度に依存していることが知られている。このように単層ナノチューブの立体構造は (n, m) で一意に決まる。チューブの1周の長さ $L=|C_h|$ は、

$$L = |C_h| = a\sqrt{n^2 + m^2 + nm}$$

である。ここで $a=|a_1|=|a_2|$ は、六方格子の格子長(2.49Å)であり、チューブでの炭素原子間距離 a_{CC} (1.44Å)の $\sqrt{3}$ 倍である。ナノチューブの直径 d_t は

$$d_t = \frac{L}{\pi} = \frac{a\sqrt{n^2 + m^2 + nm}}{\pi}$$

で与えられる。得られたナノチューブの立体構造の例を図2.1.2に示す。図2.1.2に示すように六角形の方法(螺旋度)をナノチューブの軸に対して自由に取得する。計算によるとナノチューブの構造の安定性は、ほとんど直径の大きさだけで決まり螺旋度にあまり依らない。実験で生成されるナノチューブもいろいろな螺旋度を一様にとる。

(n, m) の2つの整数で、 $n=m$ のとき、すなわち (n, n) の場合をアームチェアチューブとよび、 $m=0$ のとき、すなわち $(n, 0)$ の場合ジグザグチューブと呼ぶ。それ以外の一般の (n, m) をカイラルチューブと呼ぶ。アームチェアチューブとジグザグチューブは、ナノチューブの軸を通る鏡に対して対称な性質があり、アカイラル(カイラルでない)ナノチューブとまとめて呼ぶ。

図2.1.3で、0から C_h (0A)に垂直な方向に伸ばして最初の格子点となる点をBと定めた。OBを並進ベクトルTと呼ぶ。Tは、軸方向の並進対称性の単位になり、 a_1, a_2 を用いて、

$$T = t_1 a_1 + t_2 a_2 \equiv (t_1, t_2)$$

とあらわすことができる。ここで t_1, t_2 は互いに素(最大公約数が1)の整数である。 t_1, t_2 は、 n, m を用いて次のように与えられる。

$$t_1 = \frac{2m + n}{d_R}, \quad t_2 = -\frac{2n + m}{d_R},$$

ここで d_R は $(2m+n)$ と $(2n+m)$ の最大公約数である。T の大きさ T は、

$$T = \frac{\sqrt{3}L}{d_R}$$

で与えられ 1 次元の周期を与える。これらの一般的な公式の詳細を知りたい場合には、1 編で示した、カーボンナノチューブの教科書を参照されたい。

2. 1. 3 ナノチューブの電子構造

ナノチューブの電子構造は、グラフェンの電子構造を 1 次元方向に量子化して得られる。したがって、まずグラフェンの π バンドの電子構造を説明し、次にナノチューブの電子構造を説明する。

2. 1. 3. 1 グラフェンの π バンド

この説では、グラフェンのエネルギーバンドを求める。ナノチューブの電子構造の電子構造は グラフェンのエネルギーバンドに円周 (C_h) 方向の周期境界条件を課すことで得られる。グラファイトの単位胞は、図 2. 1. 4 (a) で点線に示す菱形である。またブリルアン領域も図 2. 1. 4 (b) に示すように、逆格子ベクトル b_1 , b_2 が作る菱形であるが、図 2. 1. 4 (b) で影をつけた等価な六角形にブリルアン領域をとることができる。この六角形の中心、頂点、辺の中心

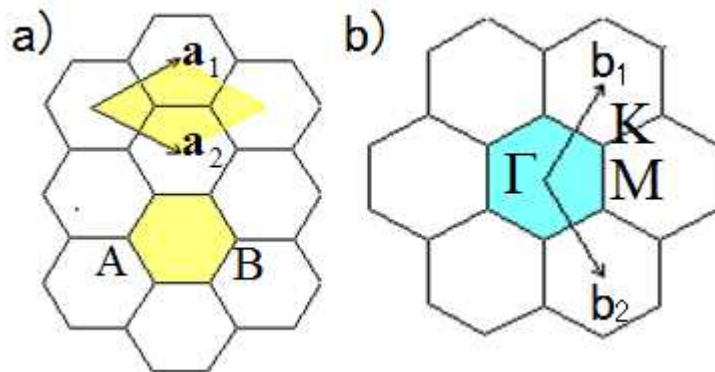


図 2. 1. 4 a) グラファイトの六方格子。点線で囲まれる菱形が単位胞。単位胞中には 2 つの炭素原子 (A, B) ある。 a_1 , a_2 は基本格子ベクトル。b) グラファイトの逆格子。影をつけた部分がブリルアン領域。 Γ , K, M 点を結ぶ 3 角形で分散関係を求める。 b_1 , b_2 は逆格子ベクトル。

を Γ , K, M 点と呼ぶ。対称性の高い Γ , K, M 点を結ぶ線上の電子状態を計算し、分散関係を求める。

価電子として炭素原子の $2p_z$ 軌道間の π 結合によってできる π バンドを tight-binding 近似で求めると、単位胞中にある A, B 2 つの原子からなるグラフェンのエネルギーバンドが k_x, k_y の関数として得られる。図 2. 1. 5 に、 π バンドの立体的な表示と対称性の高い点を結んだ線上のエネルギー分散関係を示した。図 2. 1. 5 では、結合性 π バンド(下半分)と反結合性 π^* バンド(上半分)がフェルミエネルギー $E=0$ の K 点で接するので、2 次元グラファイトはゼロギャップの半導体になる。ちなみに層状構造の 3 次元グラファイトは層間相互作用によって、伝導帯と荷電子帯が一部重なり半金属となる。

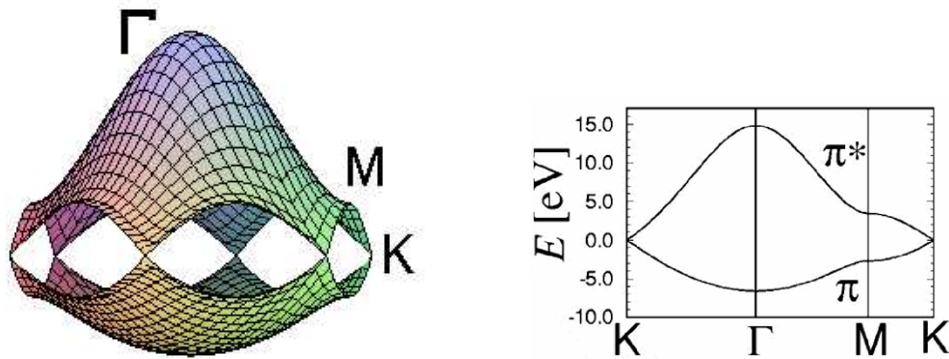


図 2. 1. 5 (左) グラファイトの π バンド。上半分が伝導帯、下半分が価電子帯。K 点で両者が点で接している。(右) 対称性の高い線にそって描いたグラファイトの π バンド。

2. 3. 1. 2 単層ナノチューブのエネルギーバンド

単層ナノチューブの電子状態は、グラフェンのエネルギーバンドを円周 (Ch) 方向に量子化して離散的な波数を得る。一方ナノチューブの軸 (T) の方向には、並進対称性があるので、1次元の連続的な波数を取る (図 2. 1. 6 の太い直線の集まり)。この1次元の線分の集まりをカッティングラインと呼ぶ。

ナノチューブのエネルギーバンドは、グラフェンのエネルギーバンドをカッティングライン上のエネルギー値だけを取り1次元エネルギーバンドの集まりとして得ることができる。(図 2. 1. 7 参照)。

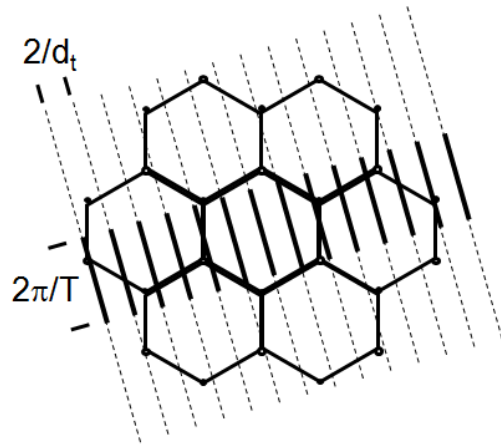


図 2. 1. 6 ナノチューブの波数。円周(C_h)方向に量子化して離散的な波数を得る。一方ナノチューブの軸 (T) の方向には、並進対称性があるので 1 次元の連続的な波数を取る (太い直線の集まり)。

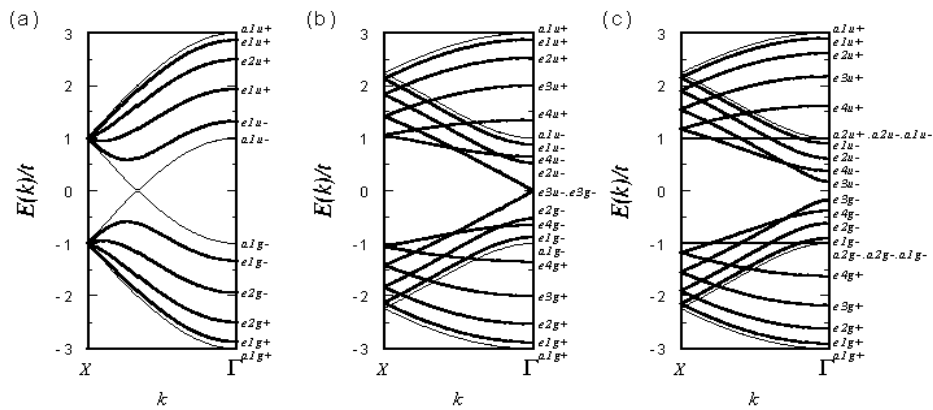


図 2. 1. 7 ナノチューブのエネルギーバンド (a) (5, 5) アームチェアナノチューブ、(b) (9, 0) ジグザグナノチューブ、(c) (10, 0) ジグザグナノチューブ。E=0 がフェルミエネルギーに対応し、(c) ではエネルギーギャップが開いている。

図 2. 1. 7 に (a) (5, 5) アームチェアナノチューブ、(b) (9, 0) ジグザグナノチューブ、(c) (10, 0) ジグザグナノチューブのエネルギー分散関係を示した。ここで、太い曲線が 2 重に縮重したエネルギー分散関係で、細い曲線が縮重していないエネルギー分散関係である。E=0 がフェルミエネルギーに対応し、(c) ではエネルギーギャップが開いているが、(a) と (b) はエネルギーギャップが開いていない。したがって、(c) は半導体ナノチューブであり、(a) と (b) は金属ナノチューブである。どうしてこのような違いが起きるかとい

うと、図2. 1. 6の Cuttingラインがグラフェンの2次元ブリルアン領域のK点（六角形の角、価電子帯と伝導帯が接する点）を通る（金属ナノチューブ）か通らない（半導体ナノチューブ）の2通りの場合があるからである。

金属と半導体ナノチューブになる条件は、(n, m)ナノチューブで、n-m が3の倍数になるとき金属、3の倍数にならないときは半導体になることが分かっている。たとえば、(10, 5)ナノチューブは、10-5=5で3の倍数ではないから、半導体ナノチューブである。詳細は、ナノチューブの教科書を参考いただきたい。

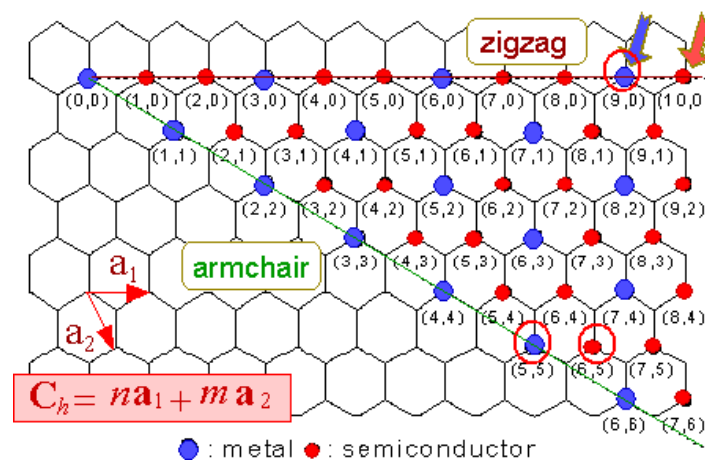


図2. 1. 8 ナノチューブの(n, m)周期表。n=m の場合がアームチェア型ナノチューブであり、m=0 の場合がジグザグ型ナノチューブである。大きな青い丸が金属ナノチューブ、赤い小さい丸が半導体ナノチューブである。

図2. 1. 8に、ナノチューブの(n, m)周期表ともいふべき表を示した。n=m の場合がアームチェア型ナノチューブであり、m=0 の場合がジグザグ型ナノチューブである。これ以外の場合は、カイラル型ナノチューブである。大きな青い丸が金属ナノチューブ、赤い小さい丸が半導体ナノチューブである。図2. 1. 8のように3個に1個のナノチューブが金属ナノチューブであり、3個に2このナノチューブは、半導体ナノチューブである。このように、カーボンナノチューブは立体構造に依存して、金属にも半導体にもなるのが大きな特徴である。

図2. 1. 9 (a)と(b)にナノチューブの電子状態の状態密度（実線）を示した。点線は、グラフェンの状態密度である。ナノチューブの状態密度は、1次元のファンホープ特異性を反映して状態密度が $E^{-1/2}$ のように発散する。ファンホープ特異点と呼ばれるエネルギー間で、強い光吸収が起きる。図2. 1. 9

では、(a) (9, 0) 金属ナノチューブであり、 $E=0$ で有限の状態密度を持つ。(b) (10, 0) 半導体ナノチューブであり、 $E=0$ でエネルギーギャップがある。(c) で示すようにエネルギーギャップは、ナノチューブの直径に反比例し、任意のエネルギーギャップの値をほぼ連続的に取る。(c) は $(n, 0)$ のジグザグナノチューブに関してプロットしているので、3 個ごとに金属ナノチューブが現れるので、エネルギーギャップが 0 になることに注意したい。半導体のチューブの場合には、エネルギーギャップが自由に設計することができるので、うまく組み合わせて太陽電池や光応用のエネルギー変換において有効に利用することが期待されている。

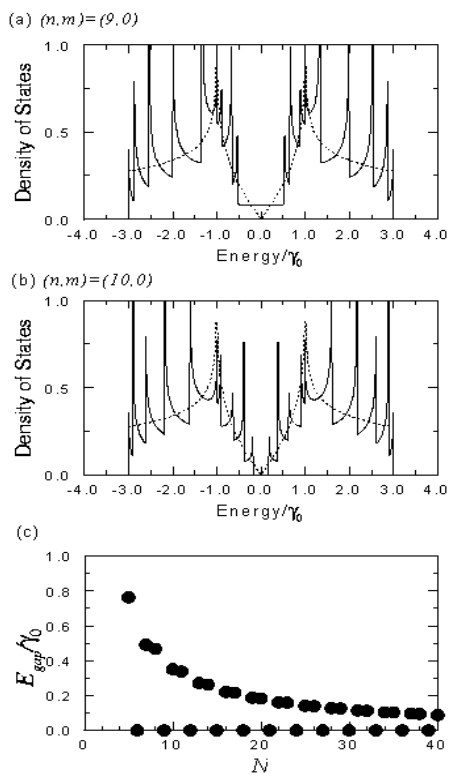


図 2. 1. 9 (a) と (b) はナノチューブの電子状態の状態密度 (実線)。点線は、グラフェンの電子状態の状態密度。(a) (9, 0) 金属ナノチューブ、(b) (10, 0) 半導体ナノチューブ。(c) $(n, 0)$ ジグザグナノチューブのエネルギーギャップを n の関数でプロット。

第2章 ナノカーボンとくにナノチューブの製造技術の概要

この章では、ナノカーボンの製造技術の概要を述べる。一部は、1章で物質に関する説明のところでも製造技術の概要を説明した。また、ナノカーボンの詳細の製造技術に関するパラメータに関しては、本解説の各解説を参照いただきたい。

2. 2. 1 フラーレンの製造技術の概要

フルーレンは、炭素棒をアーク放電(30V, 100A)や、レーザーアブレーションなどで高温にすることで、アルゴンや水素などの気体中で特定の圧力下(300Torr程度)で炭素を蒸発させることで合成できる。できたフルーレンは、ベンゼンなどの有機溶媒に溶けるので、液体クロマトグラフィーで各種フルーレンを分離精製できる。精製した分子から再度昇華再結晶化をすれば C_{60} 分子の固体も作ることができる。 C_{60} 分子が面心立方格子を作ることが知られている。 C_{60} 分子固体の隙間にK, Csなどのアルカリ金属を封じ切ったガラス管の中で加熱、ドープすると30Kの転移温度を持つ超伝導体になることが知られている。これらの合成では、放電やレーザーなど、電気が非常に多く必要なので、これらの合成法は、実験室レベルの方法ということが出来る。工業的には燃焼法と呼ばれる、炭素を燃やした熱を利用して合成する方法がある。燃焼法は、炭素の不完全燃焼によって煤(すす)を作る方法であるが、ここで特定の合成条件を選べば、フルーレンを大量(トンレベル)で合成することができる。精製方法も、有機溶媒でなく、分子の昇華を直接利用した方法なども考案されている。これらは、工場レベルで生産がすでに行われていて、製品として購入することができる。

2. 2. 2 ナノチューブ・グラフェンの代表的な合成法

ナノチューブとグラフェンの代表的な合成法は、化学気相合成法(CVD)である(図2. 2. 1)。ナノチューブの場合、密封してアルゴンガスを通した管の中に触媒微粒子(Fe, Co, Ni, Mo, など、大きさはnmからミクロンぐらい)を置き、500度以上1000度以下に加熱したエタノール蒸気(10torr)を送ると、触媒表面からナノチューブが成長する。また銅や白金の表面上に炭化水素ガスを吹き付けることでグラフェンの膜が精製できる。いずれの場合も、反応温度、ガス圧力、ガス流量、触媒の種類、量などの反応条件のコントロールが重要であり、ナノチューブの直径を制御したり、出来た試料の不純物や構造

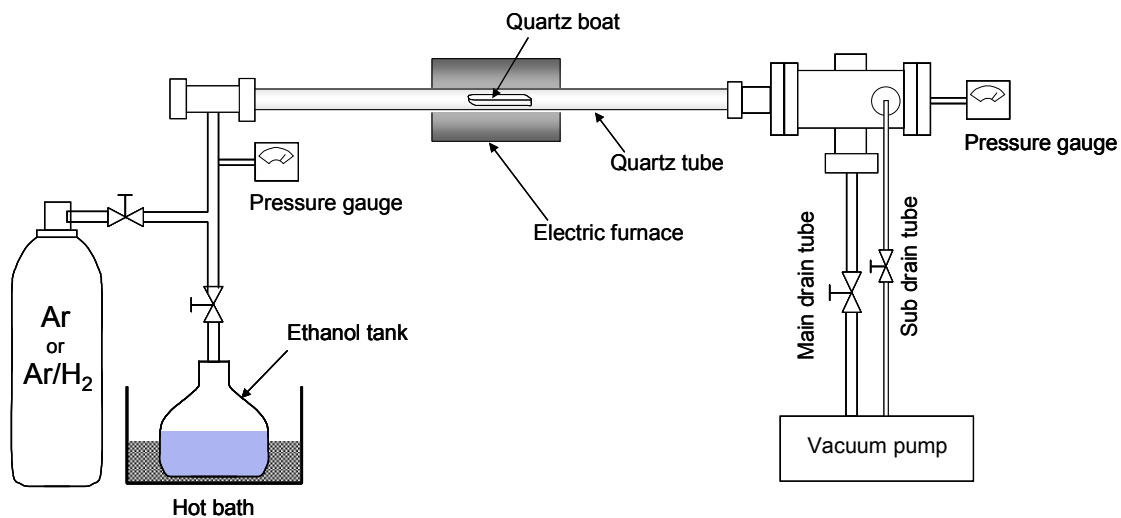


図2. 2. 1 CVDによるナノチューブの合成装置（東京大学、丸山茂夫教授のご厚意による。）左からアルコールを蒸発させ、Arガスと混ぜ、中央部の電気炉で500度に加熱する。電気炉中に触媒を置いた水晶基板上にナノチューブが成長する。右は真空排気系。

欠陥の量を少なくすることを目的にさまざまな試行錯誤が行われている。現在では、合成条件は、ほぼ確定し、今後は大量に、向きの揃ったナノチューブを大量生産することに向けて、工業用の反応炉のプロトタイプや、実証炉などでの検証が行われている。

一方実験室レベルでグラフェンを利用する場合には、天然に存在する単結晶グラファイトにスコッチテープ（市販の文房具、セロハンテープ）を付けはがすと、グラフェン数原子層が剥がれるので、それを基板上に転写する。転写した数層のグラフェンに再びテープを付け剥がすというような原始的な操作を繰り返すと、膜厚が次第にうすくなり最終的には一原子層のグラフェンまで得ることができる。これを“へきかい (exfoliated)” グラフェンという。得られたグラフェンが一原子層であることは、光学顕微鏡下で基板上の膜を透過した光の濃淡となって観察できる。1原子層の光の吸収率は2.3% (97.7%透過) で、2層なら4.6%と層の数に比例するので、離散的な濃淡を丹念に調べれば、層数を測ることができる点が、ナノの世界では驚きの方法といえる。数原子層程度だと透過率が90%以上あるので、光学顕微鏡で10層ぐらいまでは観測可能である。これは実験室レベルで透明電極にすることができる。韓国の大学グループではCVDで30インチの膜（欠陥もまだ多いようではあるが）を作った報告がある。

一方ナノチューブは、界面活性剤（硫酸ドデシルナトリウム SDS、コール酸など、各種の洗剤で利用されているもの）で超音波分散を 24 時間ぐらいかけると水溶液中に分散することが知られ、この水溶液を基板上に滴下し乾燥させることでナノチューブ一本やナノチューブ膜を基板上に作る事ができる。このようにして作られたナノチューブを孤立ナノチューブと呼ぶ。

ナノチューブの場合には一本のナノチューブを見つけるのは光学的には無理（波長より小さい）なので、一般には共鳴ラマン分光を測定しナノチューブに固有の振動モードを観測することで、ナノチューブの存在を確認することができる。また、半導体ナノチューブでは、発光の強度の励起光波長（y 軸）発光波長（x 軸）の関数として、2 次的にプロットすると、点状に強度の強いところが図ることができる。これを 2 次元発光スペクトルと呼ぶ（図 2. 2. 2）。一つの点が、(n, m) に対応するので、どのような半導体ナノチューブができたかを一度に測定することができる。金属・半導体ナノチューブをともに測定するときは、共鳴ラマン分光が必要である。このとき、いろいろな立体構造のナノチューブがあっても、光吸収エネルギーが励起光エネルギーに等しいという、

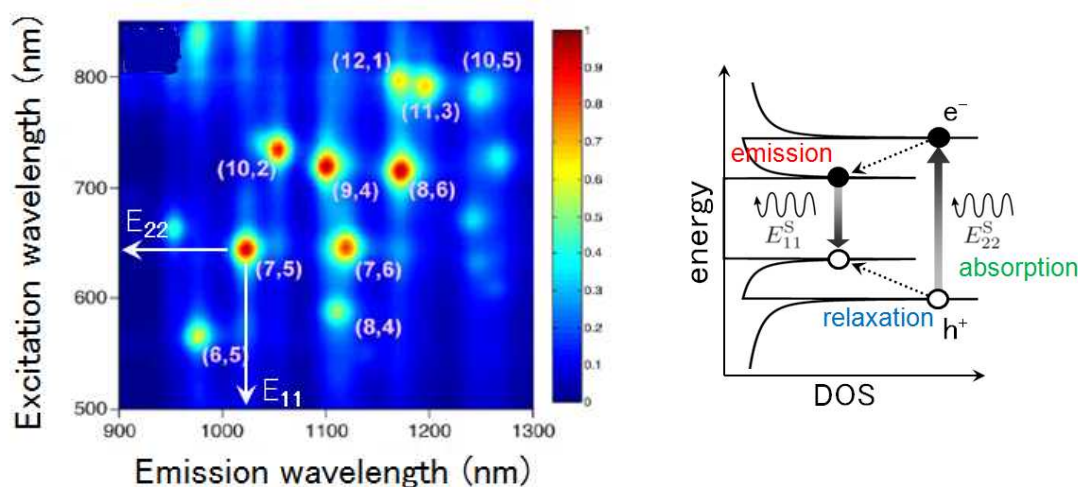


図 2. 2. 2 (左) 2 次元発光スペクトル。明るい色が発光が強いところ。縦軸が励起の光の波長、横軸が発光の光の波長（東京大学丸山茂夫教授のご厚意による）。(右) 状態密度がファンホープ特異点間のうち E_{22} と呼ばれるエネルギー間で光の吸収がおこり、 E_{11} というエネルギー間で発光がおこる。 E_{22} 、 E_{11} のエネルギーの値は、ナノチューブに固有なので、(n, m) の同定が可能である。しかし金属ナノチューブの場合には、エネルギーギャップがないので発光が起きないから、観測できない。この観測は、半導体ナノチューブのみ可能である。

共鳴条件を満たす場合だけが観測されるので、特定の励起光では特定の直径のナノチューブがあるかどうかという観測が可能である。

ナノチューブも水溶液を滴下し乾燥する操作を繰り返すと、膜を作ることができる。さらに、最近は界面活性剤がナノチューブのまわりについていると、電気伝導性をえることができない。現在、ナノチューブのトランジスターを作る場合には、基板上に直接ナノチューブを CVD 成長させ非常に薄膜を作る技術が確立している。この結果『ナノチューブがランダムにつながった膜』ができ透明性の高い電極を作ることができる。透明電極ではグラフェン、ナノチューブのどちらが良いかはまだ決着がついていないといえる。

ナノチューブ、グラフェンともいずれも研究室レベル（1 g）で入手するのは容易であるが、大量合成の技術は現在進行中である。グラム単位であればインターネット上で販売（1-5 万円/g）する企業が少なからずあるし、大学の研究室との共同研究をすれば良質のサンプルを得ることもできる。一方研究室で合成するする手法もいろいろな方法が提案されていて、再現するのはそれほど困難ではないが、高温や低圧とはいえ可燃性のガスを用いるので、安全上十分な知識が必要である。

第3章 ナノカーボンとくにグラフェン・ナノチューブの応用

カーボンナノチューブの応用は、多岐にわたるが(1)半導体ナノチューブを利用した、電界トランジスタ応用、(2)機械的強度を利用した強度材料、(3)高い熱伝導度を利用した熱伝導材料、(4)光学材料、磁性材料としての応用に大別することができる。以下は、順に応用の概要をとくにグラフェンを用いた場合と比較しながら説明する。

2. 3. 1 トランジスタとしての応用技術

グラフェンもナノチューブも、その電子状態はグラファイトの電子状態に起因するものであり、 π 電子(炭素の $2p_z$ 軌道)が伝導を担っている。グラフェンの電子状態は非常に特殊で、エネルギーギャップが0である。またフェルミエネルギー(電子が占有する最も高いエネルギー)での状態密度が0であり、熱的に励起したわずかなキャリア(電子またはホール)が伝導を担う半金属である。グラファイトやカーボンファイバーで、キャリア数が他の金属に比べ著しく小さいにもかかわらず電気伝導度が良いのは、そのグラフェン面内のキャリアの移動度(注:移動度:電子の動きやすさ、有効質量や散乱できる物理量)が非常に高い(室温で $200,000\text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、低温で $1,000,000\text{ cm}^2/\text{Vs}$)からである。

キャリアの移動度は、室温でもSiの10倍から100倍もあり、一つのグラフェン結晶を用いたサンプルであれば、トランジスタの高周波に対する特性を著しく向上させることができる。IBMのリンらは、遮断周波数(動作しなくなる最高周波数)を180GHzまで観測した。今後回路に改良を加え、1THzで動作可能なデバイスを目指している。シリコンなどで高い周波数で動作させようとすると、駆動電圧を上げたりして発熱の問題が避けられないが、移動度の高い『素性の良い素材』を使えば、低電圧で高周波数を実現できる。グラフェントランジスタの狙いは動作周波数である。しかしCVDグラフェンは、多結晶のため結晶性がわるいと移動度はけた違いに小さくなる。結晶(または原子層)から結晶(別の原子層)へ飛び移る電子のスピードは、結晶内を移動する速度に比べ著しく遅いからである。この問題を回避するために、1ミクロンくらいの単結晶の試料に電極を付け、動作させることが必要である。昔は、1ミクロン以下の加工は困難であったが、最近の半導体技術の進歩により電子リソグラフィ加工などをもちいてnm単位で可能である。これくらいの長さであれば、

フォノンを出して非弾性散乱を起こす確率を抑えることができ、弾道的な伝導（散乱しない伝導）が起きる。加速する電子の運動エネルギーを光学フォノンの大きさである 0.2eV 以下であれば、フォノンの発生が抑えられる。

さらにグラフェンの電子は後方散乱が干渉効果で起こらないという量子力学的な性質があり、電子状態の局在（電子が、空間的に局在し電流が流れなくなる現象。結晶の並進対称性が壊れた物質でみられる一般的な現象である。）という効果が起こりにくい事情がある。音楽を街頭で聞くと、ノイズキャンセリングといって騒音と逆位相の音をイヤホンから発生させることで、外からの音を遮断する高級ヘッドフォンがあるが、この原理と基本的に同じ仕組みがグラフェンやナノチューブの電子にあり、後方散乱を起こさないのである。その原理は、複雑すぎるので省く。

またグラフェンの電子の大きな特徴は、エネルギーが波数（脚注：電子は、波動性がありその波長をドブロイ波長という。波数とは $2\pi/\text{波長}$ である。電子の運動量は波数に比例する。比例係数がプランクの定数を 2π で割ったものである。）に比例することである。通常電子のエネルギーは、有効質量 m に対して波数の 2 乗に比例する。この場合にはエネルギーが大きいほうが、速度が大きいという常識的な結果が得られる。ところが、グラフェンはエネルギーが波数に比例するので、エネルギーを波数で微分して得られる電子の（群）速度はグラフェンの場合一定になる。この値はフェルミ速度であり、光速の 300 分の 1 である。これは、グラフェンの電子は、電場で加速されようと、欠陥で散乱されようと、速度の大きさを変えず（向きは変わる）動き続けることを意味する。この場合のグラフェンの電子の有効質量は 0 である。有効質量が 0 の粒子の相対論的なエネルギーは波数に比例する（例えばニュートリノ）ので、グラフェンの電子はフェルミ速度が光速よりかなり遅いものの、相対論的な粒子と呼ばれている。

このように、エネルギーギャップが 0、有効質量が 0、弾性散乱が 0 と今までの通常の粒子とは全く異なる性質を持っていて、これがグラフェンを新しいデバイスとして有望する大きな理由になっている。一方で、グラフェンはエネルギーギャップがないので、ゲート電極を付けて電流を ON-OFF するスイッチングすることができない。通常半導体では ON-OFF 状態の電流の比が 1000 以上はないと、デバイスとしてはエネルギーロスが多いデバイスになる。この問題を解決するために、グラフェンを二層にし、層に垂直に電場をかけるとエネルギーギャップができることが報告され、現在多く研究されている。

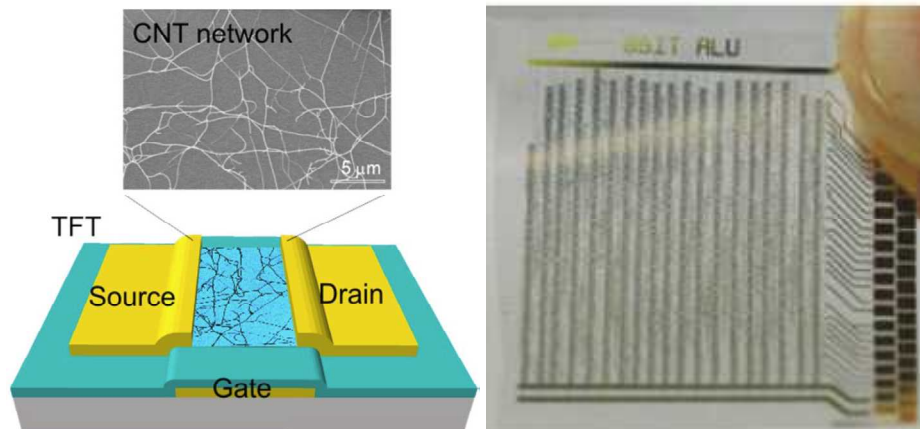


図2. 3. 1 (左)ナノチューブのネットワークにソースとドレイン、ゲート電極をつけ、電界効果トランジスタを作ることができる。一般には金属半導体と半導体ナノチューブが共存するが、両者が直列につながっているので、半導体特性を得ることができる。(右) はそのようにして作られた、フレキシブルトランジスタ回路 (名古屋大学 大野雄高准教授のご厚意による。)

一方カーボンナノチューブは、半導体ナノチューブなら電場をかけなくてもエネルギーギャップが開いているので従来の半導体デバイスの原理をそのまま用いることができる (図2. 3. 1)。名古屋大学の水谷・大野グループは、ナノチューブのネットワークを利用したトランジスタを作製し、フレキシブルトランジスタとしての性能は、すでに実用レベルにある。図2. 3. 1ではフレキシブルな基板状に、ナノチューブ電界効果トランジスタ (TFT) を作製し、各種電気回路を作製することに成功している。ナノチューブトランジスタの ON-OFF 値は 10^5 以上あり実用上十分である。移動度は、まだ Si の値には届いていない ($100\text{cm}^2/\text{Vs}$)。これはナノチューブをランダムにネットワーク状に使っている点の一つにあり、ナノチューブどうしの接触抵抗や、電極との接触面積 (抵抗) が小さい (大きい) ため電流も応答速度もナノチューブ本来の性能を出せないことによる。その大きな理由の一つが、金属ナノチューブと半導体ナノチューブの存在である。カーボンナノチューブは、巻き方に依存して金属にも半導体にもなるという著しい性質がある。したがって CVD で合成したナノチューブのなかには、金属ナノチューブと半導体ナノチューブが混在する。金属ナノチューブがあるとソースとドレイン間をショートしてしまう。現在のナノチューブデバイスは、混在してもショートしないように金属ナノチューブと

半導体ナノチューブが直列につながった構造になるように束ねた形で作られる。したがって、ナノチューブ間の伝導がナノチューブ内の伝導よりはるかに小さいので、ナノチューブ一本で出来るデバイスよりはるかに移動度が小さくなるのである。

もし半導体ナノチューブだけが作ることができればナノチューブトランジスタは一挙に性能を上げることができる。金属半導体の分離は、2010年に片浦らによって大きな進展があったが、この処理には界面活性剤を用いてナノチューブを水溶化することが必要で、分離した後界面活性剤を除去しないといけないなど、克服すべき課題はまだ多い。ナノチューブデバイスの技術目標は、小さいデバイスをどう作り上げ、回路上十分な電流を得ることができるかということである。ナノチューブトランジスタのゲート長は10nm以下に最終的になると思われる。回路幅は1nmである。このうえで、回路の寄生容量や回路の時定数を決めるインピーダンスの最適化が課題である。グラフェンに比べた違いに小さい世界の話なので、グラフェンに比べ研究者の多くの参入を許さない状況ではあるが、日本の研究者を始め世界中の研究者の努力によって少しずつ技術的な改良がなされてきているので、Siの次世代となる道は出来てきたといえると思われる。この技術開発は、短期的にはグラフェンが有利、長期的にはナノチューブが有利と考えられる。

2. 3. 2 グラフェンの軌道反磁性の応用

グラファイトやグラフェンは、実は磁石に浮く反磁性物質である。この事実は1960年代から知られていた事実であるが、他の物質に比べ大きいとはいえ実際に目にすることもそれを応用することもなかった。反磁性物質として有名なのは、超伝導体の完全反磁性でありマイスナー効果として知られている。マイスナー効果とは、超伝導体中にほぼ完全に磁束が入らない効果であり、その反発力は強くリニアモーターカーを浮上させるのにも応用可能である。しかし超伝導体の場合には、超伝導転移温度以下に下げないといけない要請があり温度を下げるのに必要なエネルギーが無視できない。超伝導体の転移温度は、高温超電導体の発見以降150Kを超えそれ以前より著しく上がったが、多くの高温超電導体は酸化物であり転移温度以上での抵抗が非常に高いので、電流が流れている状態で超伝導から常伝導に変わると大量の熱が発生し大変危険である。したがって運動するリニアモーターのような不安定な状況下で利用するのは、制約が多い。実際リニアモーターでは、転移温度は比較的低い金属的な性質をもつホウ素化合物を利用することが検討されている。

グラフェンやナノチューブは、超伝導になることは知られているが転移温度は高くない。これはフェルミエネルギーでの状態密度がもともと小さいことによる。他の金属をドーブしたり、次元性を下げることで状態密度を上げることが可能であるが、超伝導転移を高い温度で実現するエネルギーのゲインはあまり期待できそうにない。一方グラフェンの反磁性は軌道が特殊なランダウ準位をつくることで室温でも起きる。実際にインターネットでも購入できる、最近の強力なネオジウム磁石 (N48) とグラファイトの名前の付いているシャープペンシルの芯を買う (併せて 2000 円位) と、この芯は磁石の上に浮上する。これは、純粹に量子力学的な現象であるので実際に見ると感激する。ミリグラム位の重さであれば、空中 (真空中) に浮かし続けていられるので、何か応用ができないか技術的な提案を期待したい。

この他にもグラフェンの端がジグザグ構造をしていると、ジグザグ端に局在する電子が強磁性になることが知られている。これから、分子磁石を作れないか、またスピンを輸送することができないか提案がある。炭素原子のスピン軌道相互作用は meV と小さいので、スピンの向きが変わりにくい。したがってスピントロニクス材料としての応用も考えられている。ナノチューブは磁場に対して垂直におくと反磁性の物質であるが、平行におくと常磁性であるので、磁場に対し平行になるように向きを変えるが、グラフェンの反磁性のような顕著な性質は見ることがない。

2. 3. 3 強度材料応用と化学反応性

グラフェンもナノチューブも sp_2 結合であるので、その強度は非常に強い。ナノチューブは、紡ぐことによって太い縄を作ることができる。ナノチューブを紡ぐ技術は、中国や英国のグループで精力的に行われていて、現在は連続的に糸 (直径 50 ミクロン) を取り出すことはできるようになってきた。これは 1 次元物質だけができる大きな特徴である。これによって、ナノチューブ一本は細く、短い束ねた縄は、鋼鉄線に比べ重さあたり 100 倍の引っ張り強度 (70GPa) を生み出すことができる。ここでナノチューブ間の力は一般には弱いと考えられているが紡ぐことで生じる摩擦力が引っ張り強度より大きければ、ナノチューブの本来の引っ張り強度の値を出すことができることが重要な概念である。

これを宇宙規模で応用しようというのが、宇宙エレベータである。衛星と地上の間をナノチューブでつなげば、衛星にエレベータで到達することができる。

これはエネルギー上かなり得である。何もない青天井から糸を垂らしエレベータを作るのは何とも奇妙であるが、衛星を静止衛星の位置に置き、さらに遠心力を得るためのおもりを衛星よりも離れた位置に付ければ張力を得ることができる。計算上は可能なので、宇宙開発の進歩に伴って、将来実現されるかも知れない。NASA はプロジェクトの提案を行い、今後動く可能性がある。

そこまで行かなくても、電流を流す（流さない）強度繊維として、カーボンファイバーに替わる新しい材料になることは十分期待できる。カーボンファイバーに比べてはるかに小さいので、材料に均質に少量混ぜるだけで複合材として強度を上げることができる。飛行機の機体や車のボディなどの金属に混ぜることによって強度を上げることも検討されている。

一方グラフェンは、膜としての強度材料を目指すことになる。いろいろな応用が考えられるが、生体内での膜を代用するものとして使うことなどが考えられる。電気伝導性があり、化学的に不活性であるのでこの点が生かされる応用が期待できる。たとえば、面で発熱をするヒーターに利用できる。またタッチセンサーなど透明電極として、炭素だけからつくることができれば ITO での In などの希少な金属を使わなくてよいので応用上重要である。また、電極としては重さあたりの表面積を得るためには、グラフェンは1原子層というメリットを最大限に生かすことができる。ナノチューブも1原子層でありしかも円筒の内側も使うことができるが、長いナノチューブができないので1つの結晶としての表面積ではグラフェンが有利であろう。しかしガスを吸着させるような時には、隙間の大きいナノチューブのほうが有利に働くかも知れない。大量に合成出来れば、応用上どちらも有力な材料になることが期待できる。

2. 3. 4 応用上の安全性、環境に対する問題

ナノカーบอนを製品として日常生活で用いる製品として応用する場合には、ナノカーボンが安全であるということを示さなければならない。そもそも炭素材料は、化学反応性がほとんど無いという物質の代名詞で用いられてきたが、アスベストに代表されるような、大きさによる物理的な阻害による生体への影響が懸念されている。10nm ぐらいの直径の多層ナノチューブが、生体に悪影響を起こす可能性があることが、最近の論文で指摘されている。この問題について概説する。

ナノチューブは、あまりにも直径が小さく生体内の細胞にも侵入できることが

ら、安全性に関して慎重な検討がなされている。細胞と外界との接点は、細胞膜にありそこには物質の出入口がある。また細胞の遺伝情報は、細胞の核にあり、ここにも大きさの異なる出入口がある。筆者は、この辺の専門ではないので、表現が専門的ではないが、この出入口の大きさよりナノカーボンの大きさが非常に大きいか、非常に小さい場合には安全であることが分かっている。前者の場合には細胞内に入ることができないし、生体と反応しないからである。後者の場合には出入りは全く自由にできるので、蓄積も反応もないからである。

問題となると考えられているのは、出入口の大きさに近い大きさのナノカーボンであり、大体 10nm 付近の大きさの多層ナノチューブにおいて安全上問題があることが指摘されている。出入口が塞がってしまうと、細胞の活動を阻害する可能性があり、また遺伝情報を壊す可能性が指摘されている。これらの情報はまだ完全なものとは言えないが、応用上安全管理の指針を決めるうえでは重要なものではないかと考えている。現在企業ベースでは、応用となる製品ができているにもかかわらず、安全性に関するきまりがないために会社として製品が出せず開発が中断している例も少なくない。炭素自体は化学的に反応性が乏しい物質と考えられるので、日常生活に支障がない使い方、試料評価の基準が国際的に定められることが期待されている。

以上のように、通常物質とはかなり毛色の違う物質が比較的身近な元素である炭素でできていて、非常に多くの応用が考えられているのは驚きであるといえる。またこの発見は、人類の科学の発展に大きな影響を与えることが十分期待できる。グラフェンとナノチューブは、海のもの山のものである。区別がつかない時、『海のものとも山のものともわからない』というが、ここ 20 年位の研究でその特性の違いや応用上の見通しがはっきりわかってきた。また、目標や技術的な困難な点も共通の認識としてわかってきた。しかし、実用に至る道は必ずしも容易ではない。応用に、多くの企業などの参画することが望まれるが、それを大きく阻害しているのが安全管理の指針が定まっていないことである。アスベスト問題などのように、短期的には全く無害なものであっても、長期的にも安全であることを保証するものではない。したがって、ナノカーボンが体内や環境に取り込まれないような安全基準が必要であろう。国際的な基準作りが急務である。そのうえで、ナノカーボン材料を応用できるところから実現することで、安定する供給する会社が出現、より高度な開発が可能になる。このようなサイクルが確立できるまで、研究社会がさらなる努力を続けていく必要がある。決して簡単な道ではないが有望な材料であることは間違いないので、世代を超えて挑戦していくのが大変楽しみである。ナノカーボン研究を

長く続けていくという価値を広く認めていただけることご理解いただければ幸いです。