

カーボンナノチューブの 生成，性質と応用

電気通信大学・電子工学科 齋藤 理一郎

Synthesis, Properties and Applications of Carbon Nanotubes

R. Saito, Univ. of Electro-Communications

和文要旨

フラーレン・ナノチューブの生成方法，材料としての性質を概観し、ナノチューブの材料としての応用研究の紹介をする。世界中のナノチューブ研究者が、この新材料で何を見出し、何を狙っているかを解説したい。多くの人が新しい視点で、ナノチューブの材料研究に参加することを期待したい。

英文要旨

Synthesis and significant properties of fullerene and carbon nanotubes are reviewed. Many different kinds of applications have been proposed in a couple of years based on the wonderful properties. Since the research environment to support the supply of nanotube sample is now widely established, many new reseachers are of interest to join the nanotube field with great hope.

1 フラーレンとカーボンナノチューブ

1985年にクロトー等によって発見された C_{60} は、炭素原子だけからなる新しい炭素の同素体であり、 sp^2 混成軌道からなる3本の結合の手で分子を構成する。余った1本の結合の手によって炭素原子間に2重結合を作るので、 C_{60} は芳香族分子の一種である。 C_{60} 分子の特徴は分子が閉曲面を構成することである。閉曲面をつくるためには20個の6員環と12個の5員環が必要である(図1(a))。60個のすべての炭素原子が2個の6員環と1個の5員環を共有するように並べるとサッカーボール型の C_{60} ができる。このような対称的な幾何学的な構造を『建築物』として広く設計したのが、バックミンスターフラーと呼ばれる20世紀の建築者であり、この人の名前と芳香族分子の名称の最後につけるエンをとって、炭素原子だけからなる一般的な閉曲面芳香族分子をフラーレンと呼ぶ。

多面体に関するオイラーの定理(辺の数 = 面の数 + 点の数 - 2)を用いると、一般のフラーレンが6員環と5員環だけからなるとすると、5員環の数が12個であり、6員環の数は任意に設定することができる(図1(b), (c))。フラーレンの仲間は、12個の5員環をもつという以外に条件がなく、構造の安定性の差異はあるにせよ、さまざまな立体構造を自由にとることが可能である。フラーレンの合成は、まず電気溶接に用いるアーク放電によって

アルゴン 500Torr の圧力下で電極の炭素棒を蒸発させフラーレンを含む煤をつくる．次に煤をトルエン等の有機溶媒に溶かし，溶液をアルミナの細粒の中を通すと通過する速度の違いによって分子量を分別するクロマトグラフィーの手法で精製する．時間が遅れて出てきた溶液を分けてとり，再びクロマトグラフィーを通すことによって， C_{60} から C_{100} ぐらいまでのフラーレンファミリーを細かく単離することができ， ^{13}C -NMR の手法によって同素体の立体構造を同定してきた． C_{100} を越える分子は溶媒に溶けないのでその存在は質量分析器から予想されているが，同定されるには至っていない．

一方アーク放電の陰極堆積物の中に，黒鉛面が円筒の形状をなすナノチューブが，飯島によって 1991 年に見いだされた．同心円筒状の黒鉛状物質としては，気相合成炭素繊維 (vapor grown carbon fiber, VGCF) 等で遠藤らによって報告されていたが，飯島らの見たナノチューブは直径が約 1nm、長さが約 $1\mu\text{m}$ 程度の大きさであり，VGCF に比べると著しく小さい．1nm という大きさは電子状態の量子的効果が無視できない大きさであるため，ナノチューブは炭素繊維とは全く別の新しい機能材料として広く注目を集めた．飯島らは，1993 年に VGCF で用いられていた鉄等の触媒を炭素棒に混入することによって，黒鉛面が 1 層の単層ナノチューブ (single wall carbon nanotube, SWNT) を見いだしている．さらに， C_{60} を発

見者の一人でもある，スモーリー等は 1996 年に炭素棒に YAG レーザを照射して蒸発させる，レーザアブレーションを用いて効率よく SWNT を合成することに成功している．1998 年に片浦らは，触媒の種類や反応炉の温度を調節することで，半径を自由にコントロールできることを見いだした．現在では，0.4nm から 2nm の SWNT が，合成されている．レーザアブレーションもアーク法も現在では研究室レベルのナノチューブ試料を作るには，十分コントロールされた方法であるといえる．このようなサンプルは現在では市販されているので，サンプルを購入して試験的な研究を始めることは比較的容易である．一方このような製法では実用レベルでナノチューブを大量に使う方法としては適していない．現在では，VGCF で用いられている chemical vapor deposition(CVD) を用いた合成法が広く研究されている．湯村らは，CVD 法を用いて 1 日に 2.4Kg 程度のナノチューブを合成したと報告している．より効率的な大量生産への工業的課題が現在模索しているところである．

2 ナノチューブの特徴を生かした応用

合成された単層ナノチューブは，円筒の端がフラーレンの半球で閉じている．従って両端がフラーレンの半球で閉じていれば，5 員環 12 個のフラーレンの仲間というこ

とができる (図 2) . しかし途中の円筒部の長さが円筒の直径の 1000 倍以上も長いので , 端の効果を無視して 1 次元の固体と考えるたほうが , 物性を理解する上では都合が良い .

単層ナノチューブの特徴を列挙すると

1. 立体構造を (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 , 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上 . 円筒内側の面も可能 .
5. 理想的な機械的強度をもつ .

などをあげることができる . このような特徴を活かして , 様々な応用が提案されている .

例えば , 1nm の半径で構造が同定できるので , 究極の半導体デバイスに応用できる . 原子の『ごろごろ』を感じさせるような大きさでは , 高分子や生体物質のように , ある規則的な原子配列でないと機能がでることはない . ナノチューブは炭素原子だけからなる物質であるが , 明確な立体構造をもち、そこから得られる量子効果によって金属ナノチューブと半導体ナノチューブが存在する点が著しい特徴である . シリコンの半導体デバイスのように不純物をつかう事なく金属半導体超微細構造を作るこ

とができる。インテルは、2001年にシリコンでゲート長20nmの素子の動作に成功したと発表した。この20nmという大きさは驚異的な細さであるが、明確な構造をもたないシリコンワイヤーでは細さの限界に達しない。カーボンナノチューブがシリコン技術の限界の先の1nmでの技術に必要な材料であることは、衆目の一致することである。アボリス等は、2001年にナノチューブの束に空气中で電気を流し、電気の流れる金属ナノチューブだけを発熱させ酸化させることで、半導体ナノチューブを選択的に残し、半導体デバイスを作ることに成功した。ナノチューブの半導体デバイスの最初の一步はこのようにして始まった。

また黒鉛の一般的性質であるが、フッ素を除くハロゲンともアルカリ金属とも化学反応をしない。黒鉛は化学的に安定な物質であり、アルカリ金属は電荷を移動するだけのイオン結合が実現されるので、2次電池として有効である。市販のリチウムイオン電池は、負極に黒鉛などの炭素材料を用いる。このときの炭素材料の条件は、(1) 表面積が大きいこと、(2) リチウムイオンの移動が容易であること、(3) 炭素材料が『固く』何回もの充放電でも電極がこわれにくいこと、(4) 可逆な部分が大きいことなどが必要である。ナノチューブは、表面積の観点でいえばこれ以上の物質は存在しない。しかし多くの実験では、黒鉛の理論値(362mAh/g)より3～4倍大きな値を示す

のであるが、その多くの部分は非可逆で不定形炭素材料よりも著しく性能の良いものはまだ得られていない。実際ナノチューブをすりつぶす方が性能がよいということで、どうやってすりつぶすかが議論の対象にさえなっている。材料として一定の性能を示したものではないので、克服すべき課題は多いと考えられる。

ナノチューブの機械的強度は、少なくとも現存する物質のなかで最も引っ張り強度が大きい(50GPa と評価されている)。一方曲げに対する弾力性は非常に柔らかく、『強い糸』という感じがある。現在炭素繊維をもちいた強化材料への応用は非常に多いが、大量生産が可能になればナノチューブを用いた系に移行することが考えられる。とくに、半導体のナノチューブだけを選択すれば、光学的に特殊な機能をもった材料を構成することが可能である。セオライト中に炭素物質をいれ熱分解して得られるナノチューブは、セオライトの細孔の大きさによって半径が0.4nm から20nm ぐらいまでさまざまであり、その特徴はナノチューブ方向がそろっていることである。タン(湯)らは2001年にゼオライト中の0.4nm のナノチューブが、非常にシャープな光学的な偏光特性を示すことを見いだした。また、ゼオライト中のナノチューブのもう一つの特徴は、内側の面だけが使えるということである。その応用については具体的な提案はない。

3 フラーレンとナノチューブの合成系の誕生

ナノチューブの端のフラーレンの部分は、5員環があるため円筒面の部分よりも化学的に不安定であり空気中で酸化することで、開口することができる。円筒面の内部は真空であるため開口部から、気体分子に限らず、液体や固体も入ることが報告されている。円筒面は単原子層であるが、熱平衡のエネルギーで6員環の中心を通過することのできる原子は存在しないので、気体を閉じ込めることができる。円筒面と気体分子の間には弱い物理的引力が存在するので、水素分子などを液体に匹敵する濃度で蓄えることができるというのが、水素吸蔵としての応用での『売り』である。自動車の燃料電池の材料として、水素を安全に貯蔵する材料は重要である。しかも自動車などに積み込むためには、『軽い』ことが必要である。母材となる炭素は軽い元素であり、現在各国の研究のデータを見ると、全体の重量の5%ぐらいは貯蔵できるようである。重量の5%とは炭素12グラムで、水素0.6グラムであるから標準状態で8リットルぐらいの水素を閉じ込めることができる。もとより、表面積の多い炭素材料は活性炭として吸着材料として広く応用されてきた。活性炭は、水素や酸素によって、炭素材料を『ボロボロ』にした物質であるが、ナノチューブは『すべてが表面』なので、究極の活性炭ということができる。

最近では、開口部から昇華した C_{60} などのフラーレンを入れることも成功している (図 3)。エンドウ豆のさや (ピーポッド, peapod) と呼ばれる構造は、1次元のナノチューブと0次元のフラーレンの合成した新しい構造であり、無限の応用を秘めているといえる。ナノチューブとフラーレンではフラーレンの方が熱的に不安定であることを利用して、坂東らはピーポッドを 1200 度ぐらいで 48 時間ぐらい加熱し、内側の C_{60} だけを壊すことによって、2層のナノチューブを合成することに成功した。またフラーレンの中にさらに、X線に対する吸収度の大きく生体に害をおよぼす可能性のある造影剤原子をいれることによって、無害でシャープな像を得る医学的な材料への応用することが可能であり、すでに十分実用段階にきている。またフラーレンの中に磁性原子をいれ、さらにそれをナノチューブの中に並べると、理想的な1次元磁性体を作ることができる。これを応用した量子磁性材料などが提案されている。このように、従来物理のモデルで考えられていたような系が、実現可能なレベルでしかも『理想的に作ることができる』という印象がナノチューブの研究の間で定着してきたようである。化学的に不活性な表面が、『ナノカプセル』として利用できるところにある。しかもフラーレンやナノチューブの大きさがけた違いに小さいことから、得られる結果が『常に驚異的』ということがナノチューブの魅力である。このおおいなる

特徴から、新材料研究の花がさきみだれているところである。

ナノチューブの新しい機能材料としての可能性は実に多い。カーボンナノチューブ以外にも BN のナノチューブもあり、ナノチューブファミリーも続々と報告があり、nm の領域では構造の決定できるナノチューブをもちいたナノテクノロジーがますます進展していくものと考えられる。

4 そのほかの応用と展望

このほかにも、先が細いということを利用した、走査プローブ顕微鏡のチップへの応用や壁掛けテレビとしてのフィールドエミッタへの応用などが、従来の同等品の性能を遥かに凌駕するものとして報告され、企業レベルで組織的に応用研究が進んでいる。研究の焦点は、大量生産と駆動回路の設計であり、コスト的に既存の製品に迫ればナノチューブによる製品が市場を一変することになる。サムソンは、1 インチ \$20 という価格目標でナノチューブ TV の製作を進めている。また、10 年後の技術となるが、ナノチューブを交差して記憶素子を作ろうという提案の実現など、究極の原子レベル素子を実現することを真剣に研究が進んでいる。

電池の他に電気化学的な分野では電氣的にイオンを出

入りさせて結合長の伸縮を利用した人工筋肉・神経を考えて実現している。ポーマンらの人工筋肉の実験は、両面テープの両側にナノチューブをつけ、食塩水に浸し両面に電気をかけることでプラス側に曲がるという簡単なものである。しかし、1nmの世界でロボットの足として使えることを考えると、こういう発見の意義は非常に大きい。

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。研究をサポートする環境も、また研究成果の見えないところを議論してくれる理論家の数も十分整ってきたといえる。ただし『ナノチューブ1本』を扱うような世界はそう簡単に取り組めないことをあらかじめお断りしたい。透過電子顕微鏡でも単層ナノチューブ一本を観測できる人はそう多くはないと思う。まして電子顕微鏡下でマニピュレートすることができる人は、世界でもまだ限られている。そのなかで、ジョリオと著者の研究グループは共鳴ラマン分光を用いて、一本のSWNTの (n,m) を同定することに最近成功した。非接触で常温常圧で短時間でできるラマン分光で、 (n,m) が決定できるので、材料の選択も『ナノチューブ1本』の時代に突入したと申し上げたい。

一方マクロな材料として使うのは、通常の炭素材料と基本的に同じで、ありふれたものになりつつある。市販

されている材料は、非常にふわふわした煤のようなものである。若干の精製（酸化や溶媒中での超音波分散）をすればナノチューブ試料としてつかうことができる。工夫次第ではいくらでも驚くべき結果を発見するチャンスが常にあるといえる。多くの新規研究者が、ナノチューブの基本を学びこの小さい物質を扱う技術を習得し、この注目すべき新材料に取り組まれ大きな発見をみいだされることを切に期待したい。

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) 『特集: カー

ボンナノチューブ – 期待される材料開発』、機能材料 5 月号, <http://www.cmcbooks.co.jp>. (2001.5), (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。 A. Jorio et al, *Phys. Rev. Lett.* 86, 1118 (2001).

7) この他に齋藤の解説として, *科学* 68, p661 (1998), *真空* Vol. 42, p711 (1999): *季刊フラレン* Vol.7, p147 (1999), *化学工業* Vol. 50 No. 1, p34 (1999), *機能材料* Vol.21 No.5 6 (2001) (特集号), *応用物理* (2001) No. 10 などがある。

8) “カーボンナノチューブの電気伝導” 中西 毅、安藤 恒也、*日本物理学会誌* Vol.54, 621 (1999): “電気伝導の理論” 川畑 有郷、*日本物理学会誌* Vol.55, 256(2000).

<http://flex.ee.uec.ac.jp/> に著者の研究室 Home Page や物理学会領域 7(有機導体 分子性結晶) のページがある。

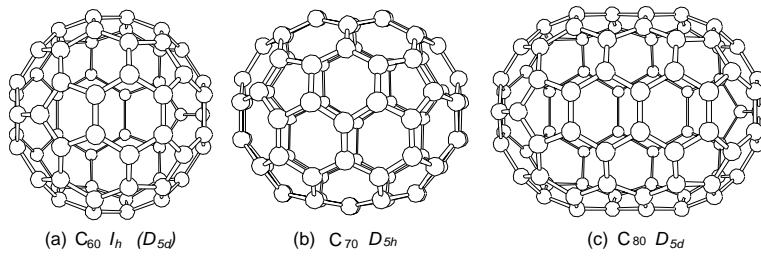


図1 (a) C_{60} 分子, (b) C_{70} 分子, (c) C_{80} 分子。フラーレンは、5員環が12個ある閉曲面分子である。ナノチューブはフラーレンの一方方向が長くなった極限と考えられる。

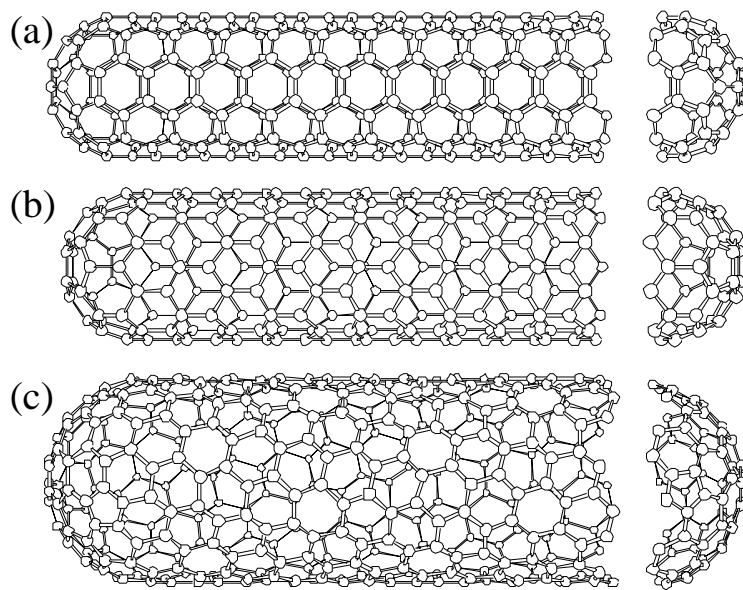


図2 ナノチューブにはさまざまな立体構造がある．立体構造は2つの整数 (n,m) で指定される．図は (a) $(5,5)$ アームチェア型, (b) $(9,0)$ ジグザグ型 and (c) $(10,5)$ カイラル型という名前がついている．(a), (b) は金属、(c) は半導体になる。

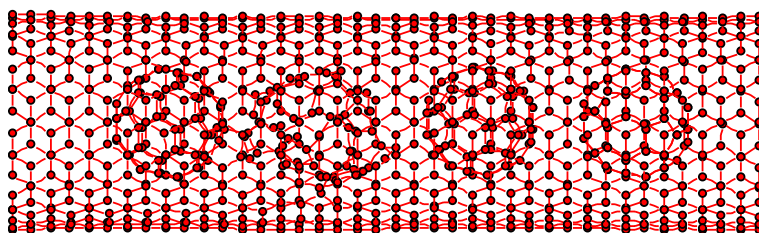


図3 ナノチューブの中にフラーレンが入った構造．ピーポッド (エンドウ豆のさや) 構造というニックネームがついている．計算で温度を上昇させると、 C_{60} が少し壊れはじめています。