

# 原子がつくった筒 –カーボンナノチューブ–

齋藤 理一郎 (電気通信大学・電子工学科)

## ナノチューブの木

東京調布市界隈の街道筋には街路樹として大木が並ぶ。夏には道いっぱいの枝振りが快適な日陰をつくり、冬には葉が落ち日溜まりが暖かい。機能的な環境である。いったいいつ頃からこの地にあるのか知らないが、多くの時代を経て、小さな種子から運良くここまで成長したものであると思う。これからお話しするナノチューブの研究も始まって 10 年、良くぞここまで成長したと思う。ナノチューブそしてナノテクノロジーがこれからの 10 年でどう展開するか、期待を込めて驚きとともにお話ししたい。

新学期になると著者の研究室へナノチューブに興味をもつ学生が入る。枝から出た新芽を思わせる。今年は 4 人。これとは別にナノチューブの勉強がしたいと研究室を訪れる人も多い。そこで読者を仮想的に私の研究室にお招きし、ナノチューブを語ることにする。教えることは大変だが語るのは楽しい。

## 常識の通じない世界の話

みなさん研究室にようこそ。ナノチューブの研究をしたいとは好奇心いっぱいですね。今日はナノチューブの『常識』を話します。小さい世界はあまり世間の常識が通じませんが身近なことと関連しています。好奇心から興味へ、興味から問題へ『進化』するとよいですね。

## カーボンナノチューブは炭素原子でできた筒

カーボンナノチューブは炭素原子でできた筒。ナノは km や mm などの大きさの単位で nm(ナノメートル) の略。km も単にキロと略します。1nm は 10 億分の 1m です。1mm の千分の 1 が 1 ミクロン (またはマイクロメートル)、1 ミクロンの千分の 1 が 1nm。円筒の中は真空で何もありません。

カーボンナノチューブは『炭素原子でできた直径 1nm の円筒形物質』です。  
(図 1 参照)

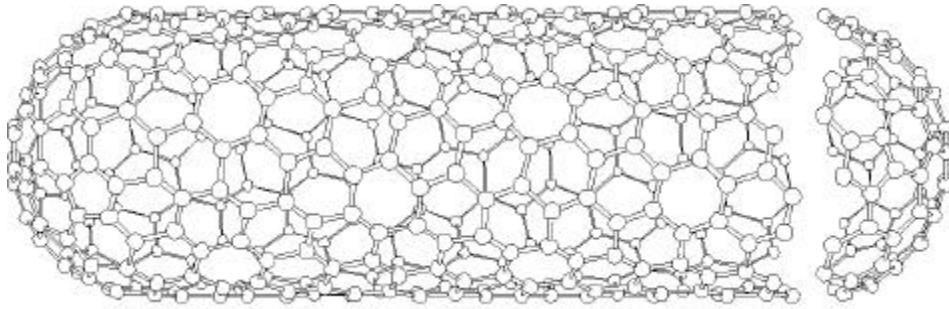


図1：カーボンナノチューブ。両端はキャップで閉じている。

趙さんや周君の国中国では『納米炭管』(ナオミータンクアン)、ポルトガル語ではナノチューボドカルボノと言います。雰囲気です。世界中の研究者でそれぞれの国の呼び方があります。

### 炭素でできた分子には端(はじ)がある

炭素(C)でできているといえば炭(すみ)です。ダイヤモンドもそう。それが証拠にダイヤモンドは燃えると二酸化炭素( $\text{CO}_2$ )になります。動物や植物の体も炭素の結合で構成。有機物です。有機物の場合には炭素だけでなく水素(H)や酸素(O)や窒素(N)と結合。何故だかわかりますか？炭素原子は結合の手が3本(または4本)なので、炭素原子だけでは分子の端に結合しない手(ダングリグボンド)ができるからです(図2)。炭素のはじを水素(C-H)や酸素(C=O)で終端します。ナノチューブは両端以外には端がないので安定です。

(手書きの図)

図2：炭素の分子には端があり、水素や酸素で終端。

### 炭素を含むものは熱すればこげる

C-C, C-O, C-H はいずれも共有結合という強い化学結合です。結合の強さはこの順。有機物を熱すると弱い結合の手から順に切れるので、水素や酸素がとれ炭素だけからなる物質に次第に変わります。これが炭化。こげるということです。炭化は摂氏180度ぐらいからおこります。ホットプレートで餃子を焼くと水が無くなり180度でこげます。私の好きなプリンのカラメルは、砂糖を200度以上でこがしてつくります。コーヒー豆の焙煎も炭化。炭焼きは木を炭化して『すみ』をつくります。C-C結合だけが残るのです。高い温度でつくるほうが固い炭ができます。C-Cの結合が揃うから。高温でつく

る備長炭はたたくと金属音がします。

さらに熱して摂氏 2000 度を越えると炭素以外の物質が蒸発して炭素だけ残ります。炭素は元素の中でもっとも高融点(3000 度以上)。2000 度での炭素原子は結合の手を頻繁に変えて、できる限り安定なそろった形になります。これが結晶(図 3)です。

(手書きの図)

図 3 : ゆっくり冷やすと結晶ができる。グラファイトとダイヤモンド  
(下はグラファイトの面がすべる様子)

### 鉛筆の芯はグラファイト

炭素の結晶はグラファイト(黒鉛)です。鉛筆の芯はグラファイトでできています(図 3)。グラファイトは手が 3 本( $sp^2$  結合)なので『層状』の物質です。層方向に滑りやすいのが特徴。だから鉛筆を動かすとトランプをさばくようにグラファイトの層が滑って文字が書けます。もっともグラファイトだけだと柔らかすぎるので粘土と混ぜて焼き、固い(H hard) 芯から 黒い(B black) 芯まで硬さを調節します。

### ダイヤモンドは人工的につくることができる

一方非常に高い圧力(10 万気圧)でできる安定な炭素の結晶は手が 4 本( $sp^3$  結合)のダイヤモンド。炭化した材料を高温高圧におくと人工ダイヤモンド結晶が成長します。ゆっくり成長します。大気圧に戻してもダイヤモンドは準安定なので壊れません。再び常圧で 1000 度以上に加熱するとグラファイトになります。榎先生(東工大)はナノグラファイトをつくる時ナノダイヤモンドを加熱してつくります。もったいないですがこれが一番良い方法です。炭素だけなので。

メタン ( $CH_4$ ) は手が 4 本なのでダイヤモンドと同じ形です。手が 3 本にならないように水素をとりながら炭素をつなげるとダイヤモンドができます。気相合成です。これだと高圧も高温も不要です。湯郷先生(電通大)がついています。

大きな結晶をつくるにはゆっくり冷す

炭素は手が3本の場合でも4本の場合でもあまりエネルギーに大差が無いのが特徴。常圧では手が3本の方が安定なので、高温からゆっくり冷やすと手が3本のグラファイトができます。大きな結晶をつくるにはゆっくり冷やします。急に冷やすと熱運動していた炭素原子がグラファイト結晶をつくる前に固まるので、近くの炭素原子と『とりあえず』結合をつくります。この際、ブラブラした手ができると不安定なので、手が4本になる炭素原子も出現。手が3本と4本が混在する不規則な構造がアモルファスカーボン(不定形炭素)です。炭素には、ダイヤモンドに近いものからグラファイトに近いものまで、また結晶の大きなものから小さなものまで多種の材料があり、適した応用があります。炭素材料の研究は歴史があり、ナノチューブの応用研究も従来の炭素材料の応用をナノチューブで実現、という場合が多いです。『温故知新』ですね。

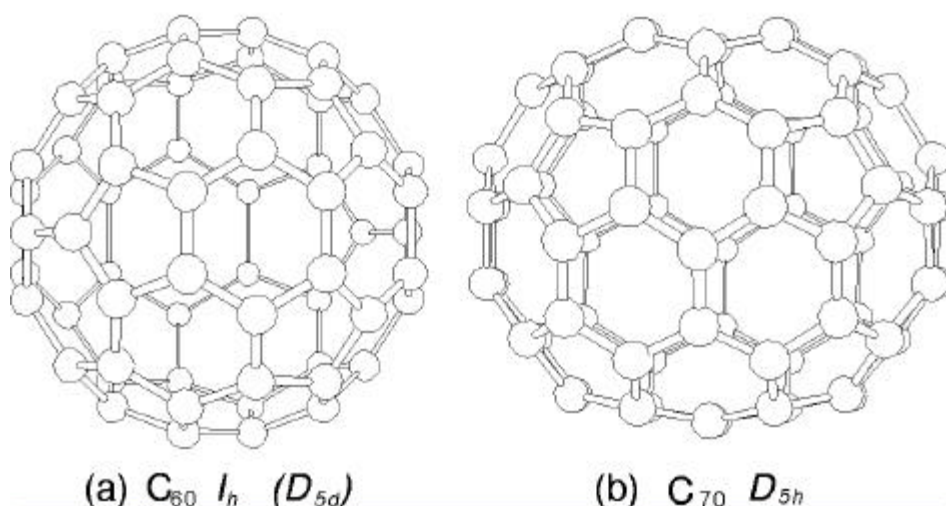


図4：フラーレン(a)  $C_{60}$  と(b)  $C_{70}$

### 新しい同素体フラーレンとナノチューブ

同じ元素だけからでき、構造の異なる物質を『同素体』(どうそたい)といいます。グラファイトとダイヤモンドは同素体です。我々は20世紀の終りに自然界に無い、炭素の同素体を手にししました。 $C_{60}$  ( $C_{70}$ )とナノチューブです(図4と図1)。 $C_{60}$  ( $C_{70}$ )とナノチューブは手が3本だけでできているのですが、グラファイトの様に平面的でなく、球面状( $C_{60}$ )や円筒面(ナノチューブ)の様に立体的です。端がないので安定です。建築家のバックミンスターフラーが、20世紀に多面体の建築を多く設計。名前の最後フラーと、 $C=C$ 結合を意味

するエンをとって『炭素の多面体構造』をフラーレンと呼びます。アメリカ人は、ミリとかジミーとか名前を省略して終りにイーをつけるのが好きで、初期のころバッキーと呼びました。バッキーボールとかバッキーチューブです。いまはフラーレン・ナノチューブが良く使われます。

### 作り方はわかるが、できかたはわからない

特殊な形が何故できるかは、実はまだ良くわかっていません。作り方は良くわかっています。みなさん工事現場で明るい光を放ってバチバチしているのを見たことはありませんか？電気溶接です。電気を空気中で放電(アーク放電)させ高温で金属を溶かして接合させるのが溶接。このアーク放電では融点の高いグラファイト電極を使用。炭素もアーク放電の高温では少し蒸発します。ヘリウムの気体 500 Torr (0.8 気圧)中でアーク放電を起こして蒸発物を集めると、部分的に C<sub>60</sub> や ナノチューブができます。アモルファスのものを除く(精製)と試料ができます。すでに市販されています。

### 古来鉄と炭素は友だち

アーク放電をするときに、炭素棒の中に鉄、ニッケル、コバルトの様な触媒金属を混ぜるとナノチューブがよくできます。ロジウムやパラジウムなども触媒になります。触媒金属は炭素と合金をつくる『仲よしの元素』です。特に鉄は炭素と良く混ざり、製鉄業では炭素は欠かせない材料です。製鉄では酸化鉄から酸素を取る(還元)だけでなく、鉄のとける 1500 度で炭素が溶け込み、急に鉄を冷やすと合金として炭素が残ることが重要。これが鋼(はがね)です。純粋な鉄はピカピカの金属光沢ですが柔らかい。これは原子のつくる面が起こすずれ変形のため。炭素原子が入ることで原子面がずれないので弾力性があり固い鉄、鋼ができます。日本刀など刃物の刃は必ず炭の燃料で加熱し、固い鋼と粘り強い鋼をつなぎます。炭素と鉄の数千年の関係です。

### ナノチューブの作り方

ナノチューブは、炭素の溶けた触媒を冷やすことで触媒の表面から無数に生えます(図 5)。 端に半球状のキャップがあるのが特徴。触媒に炭素を溶かすには、強い加熱が必要で(1)触媒を含んだ炭素電極でアーク放電、(2) 同じ電極に強いレーザーの光をあて蒸発(レーザアブレーション)、(3) 触媒を加熱してそこにメタンガスを送り熱分解(炭化、CVD)、などが代表的な生成法で

す。このほかにも炭化物(SiC など)を 2000 度以上で加熱して Si を蒸発という方法も知られています。



図5：NiPd 触媒から伸びるナノチューブの束〔都立大方浦先生〕

### カーボンファイバーの子供

ナノチューブの直径が 3nm 以上に大きくなると、円筒形の形が必ずしも安定で無くなり、六角柱のような平面をつくらうとします。これをファセット化といいます。したがって 3 nm 以上で円筒形に保つには、外(内)側に別のナノチューブの層が必要になります。これが多層ナノチューブ。木の年輪と同じ構造です。多層ナノチューブが太くなった親がカーボンファイバ（炭素繊維）。カーボンファイバーをプラスチックにまぜて、バトミントンのシャフ

トやつりざお、ゴルフのクラブに使います。最近、鉄筋コンクリートの鉄筋の代わりにも利用。引っ張りに強く、軽く、錆びず、高温でも溶けない特性からです。カーボンも電気を流しますので、プラスチックに混ぜて静電気を防止する材料にも利用されています。

### **青は藍よりいでて、藍より青し**

カーボンファイバーの形は、製法によっては同心円筒ではありません。また構造の欠陥が多く、強度の上限は欠陥で決まります。ナノチューブは、カーボンファイバーに比べて欠陥が少ないので、極限の強度を出せます。たとえば 1cm<sup>2</sup> の断面では 1500t の重さに耐えるという計算。鋼鉄のワイヤーより同じ断面積で 10 倍以上、同じ重さなら 100 倍以上の力に耐えられます。ナノチューブは、カーボンファイバーの子供ですが、カーボンファイバーより優れているのです。『藍より青し』です。

### **ナノチューブは理想的な活性炭**

また穴ぼこだらけの炭のことを、活性炭といいます。高温の水素ガスを炭に吹き付けますと、水素は炭素を抜き取って、多くの小さいな穴をつくります。これを活性化といい、できた炭が活性炭です。活性炭の小さな穴に、ほかの物質が吸着されることを利用したのが、冷蔵庫の脱臭剤や、浄水器。最近、靴底や、金魚のフィルターにも使っています。活性炭の性能は、穴の大きさや炭の表面積で決まります。単層ナノチューブは、穴(直径)の大きさの制御が簡単。円筒面の外側だけでなく内側にも吸着するので、理想的な吸着剤です。

### **水素ガスを吸着し燃料電池に利用、燃料電池車は次期実用車**

実用上重要な吸着物質は、水素。水素ガスをポンペで圧縮するのは効率が悪く安全面も不安。ナノチューブに 100 気圧の水素ガスを吸着させると、ポンペで 100 気圧で圧縮するよりも 7 倍多く吸着。注目されています。この水素を燃料電池の原料として発電し、モーターを動かす車が燃料電池車。2001 年ホンダやトヨタの燃料電池車が公道を走りだしました。140km/h の速度で航続距離 300 km。仮にナノチューブを使った燃料タンクなら、同じ容量で 10 倍ぐらい走れる計算。また 2001 年 NEC はナノチューブを電極にした燃料電池を製作。これはアルコールを電気に変える代物。ガソリンを

使わない次期実用車は燃料電池車なので、ナノチューブの応用は重要な技術的課題です。

### 電荷を吸着すればスーパーキャパシタ

コンデンサーは表面積が大きければ容量が増えます。モーターの始動時に大電流を流す際、電池からの供給だけだと大きな電池が必要。そこでコンデンサーにためた電気を併用して使います。電源の一部補助に使われるのがスーパーキャパシタ。ポータブル MD のプレイヤーなどで実用化されていて、表面積の大きな活性炭が使われます。ナノチューブを使うと、170F/g の電気をため込めます。100mAh の電池に相当する電荷は、2g のナノチューブで可能。kg の重さであれば二次電池がわりになります。一方ナノチューブの二次電池も作られ 1000mAh/g の性能がでますが、非可逆な部分が多いのが問題。二次電池の欠点は、充電に時間がかかり、また使う電気の約 3 割が熱としてロスになることです。スーパーキャパシタ のロスは電気抵抗だけなので、技術的に小さくできます。

### ナノチューブはウナギの寝床

円筒形の内部には水素やイオン(電子)だけでなく、いろいろなものが入るウナギの寝床。C<sub>60</sub> や C<sub>70</sub> も入ります。入れた状態で加熱すると C<sub>60</sub> どうしが付きだんご状になります。さらに 1200 度で 48 時間加熱すると、だんごが壊れナノチューブになります。このようにして、単層ナノチューブから 2 層のナノチューブだけをつくることに成功。同様な手法を 2 回使うと、3 層のナノチューブもできるはず。ナノチューブは金属にも半導体にもなるので、金属ナノチューブを半導体ナノチューブで包めば、被覆した電線ができます。また金属 半導体 金属の 3 層ナノチューブをつくれれば、同心円筒の電気二重層のコンデンサーになります。これはメモリーとして利用できます。このメモリーの大きさは 直径 1nm あるので、どうやって情報を取り出すかという課題を考えなければ、従来のメモリー素子の 10000 倍の密度を持った素子になる計算。10 テラバイトのメモリーも可能。

### ナノチューブは尖った針

ナノチューブを少し離して見ると、非常に細い針。尖った針で表面をなぞると原子の凸凹が見えます。これが操作トンネル顕微鏡(STM)。針の位置を固



定して針と表面の間に電圧をかけ電子状態を見るのが操作トンネル分光 (STS)。いずれも針が細長くて丈夫で、しかも表面を傷付けないことが良い針の条件。多層ナノチューブはこの条件をすべて満たします。中山先生(阪府大)は針を2本にして、『ナノ箸』を作成。電圧をかけると開いたり閉じたりします。普通につくると、一度つくると層間の引力で離れません。そこではしの先にアモルファスカーボンをコート、つかなくなるように工夫。ナノ塗箸ができました。現在は、3本のフォークや、4本のフォークもつくられている。何になるかはお楽しみ。そして、100万本の針を並べたのが、電界放出型TV。尖った先に20Vぐらいの電圧をかけると電子が放出。電子で蛍光体を光らせれば壁掛けTV。動作原理で比べると、液晶TVは液体で動作、プラズマTVは気体で動作、ナノチューブTVは真空中の電子で動作。原理はブラウン管に戻りましたが、消費電力、動作特性、うすさ、すべて有利。サムソンが2002年5月に実用試作品を発表予定。ナノチューブTVが楽しみです。

### **ナノチューブは切れない糸、見えない布**

もっと離れてみるとナノチューブは細い糸。長さは直径の1000倍以上、長いのは100万倍以上です。これを糸で使う応用は無数の可能性があります。日本の繊維業は絹糸とともに長い歴史があり技術があります。最強の強度でもっともしなやか、しかも電気を流すことができるナノチューブの糸をどう使いましょうか。有史にない特徴は、糸の細さが光の波長より小さいことです。ナノチューブの糸でつくった布は、驚異的な性能を持っているはずですが、どうやって糸を編むか問題です。

### **ナノチューブは電気のハイウエー**

電気を流すという性質で一番使えるのは、電気信号を伝えることです。電力を微少な空間に伝えることも可能。生物の神経よりも細いので生物への応用も検討中。ナノチューブは電気抵抗の原因となる不純物がないので、散乱せずに(弾道的に)電子が動きます。通常のシリコンでは $10^6\text{A}/\text{cm}^2$ の電流を流すとエレクトロマイグレーション(原子の移動)が起きて集積回路の構造が破壊。ナノチューブだとその1000倍の $10^9\text{A}/\text{cm}^2$ でも融けない計算。ナノ空間の送電線をつくります。さらに細い線状の形は、アンテナそのもの。光の波長程度の長さを持ったナノチューブは、光のアンテナになります。

## 集積回路のプロセス技術はどこへ

2001 年の大きな話題は、ナノチューブに金電極をつけ電界効果トランジスター (FET) をつくり、電子回路でお馴染みのフリップフロップ (SRAM メモリー) や発信器をつくったこと。両端につけた電極間に流れる電流の通り道をゲート電極で電界をかけて調節するのが FET。トランジスターの動作特性が有る限り動くのは当然かもしれないが、シリコン半導体では決して真似のできない 1nm の回路幅は新しい時代の幕開けを予感させます。シリコンの集積回路は回路幅の下限 50nm (ちょっと前までは 100nm) よりも 2 桁小さいのは驚異的。まずはシリコンの技術とナノチューブの技術の融合を期待します。素子 1 個はできました。次は 10 個、100 個そして 100 兆個と技術が進歩します。

みなさんは信じないかも知れませんが、10 年前の PC は CPU の動作周波数が 20Mhz でメモリーが 640KB でした。現在の PC は 1.7Ghz-256MB ぐらい。いまのペースで 10 年後の PC は 200Ghz-100GB! 『可能性を確実にした』ナノチューブです。

## これから伸びる枝

皆さんナノチューブの世界が身近なところで次々と大きな成果をあげているのに驚いたと思います。技術の世界だけでなく、科学の世界でも驚きの結果が毎月の雑誌に発表されています。だれも手にしなかった 1nm の世界がつぎつぎと明らかになっているのです。科学の進歩のお話はしませんでした。これから技術と科学でナノチューブの大きな木ができます。どんな枝が伸びるか、どんな驚きの芽がでるかにはわかりません。技術の世界では目に見えてきた応用の実現を目指して特許と開発の競争が、ナノテク装置の開発とともに進みます。『実現 = 成功』の世界です。科学の世界ではナノ物理、ナノ科学への開拓が毎日、世界中で寝ても覚めても行われています。努力も必要ですが、新しい人との出会いがとても重要な気がします。この研究室でも、大きな成果をめざして地球の裏側の研究者と共同研究をしています。寝ている間も研究が進むので便利です。

最後にこれからナノチューブがどうなるか、お話ししましょう。大きな技術課題を克服する必要があります。科学の発見の小さな種から世の中に役立つ大きな木になるためには幾多の試練の時があります。ナノチューブのサンプル

を大量に安く作ること。ナノチューブを自由に高速に扱える装置を開発すること。はるかに集積度の高い回路の設計法の開発。既存の製品より便利で価値の高い製品の開発。ナノチューブも、すべての物が辿ってきた成長の歴史を歩む必要があります。いきなり大きな木になることはありません。しかしナノチューブほど有望な株はそう簡単には見つからないでしょう。大きな木に育つための科学の役割は、木を支え木とともに成長する環境を作っていく地道な努力であると考えています。それが、次の物理をつくると考えています。

本稿に関する研究の一部は、文部科学省科学研究費(No.13440091)による成果です。

文献：

- 1) "Physical Properties of Carbon Nanotube", R. Saito, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus, Imperial College Press, London (1998). 著者による入門書。好奇心が興味になったら読んでください。
- 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). 日本語の入門書。
- 3) "Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes", M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus and P. C. Eklund, Academic Press, New York (1995). フラーレンの入門書。
- 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』、シーエムシー <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) 化学関連の解説特集号。
- 5) "Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties and Applications", Eds. M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus and P. Avouris, Springer-Verlag (2001), 最新の専門書。