

## カーボンナノチューブ

MARUYAMA Shigeo

丸山 茂夫

東京大学 大学院工学系研究科 教授

ナノテクノロジーの中心的な材料であるカーボンナノチューブは、その幾何学構造（炭素原子の結合の仕方）によって金属のように良く電気を流したり、半導体であったりする。金属的と半導体的なナノチューブを見分けるには6員環の巻き方（カイラリティ）を確認する必要がある。炭素原子だけでできた材料が、その結合配列の仕方だけで大きく電気的な性質を変えるのは $\pi$ 電子の波動関数がチューブ円周方向に周期境界条件を満たすために大きく自由度を失うことによる。応用上は、多くの場合、金属的または半導体的ナノチューブのいずれか一方のみが必要である。ナノチューブの合成、応用例と選択合成や分離の現状も概観する。

### 1 はじめに

10数年前まで、高校の化学では炭素はダイヤモンドにも黒鉛にもなる特別な原子であると教えられていた。現在は、これらに加えて、サッカーボール型の $C_{60}$ などの球殻状分子であるフラーレンやカーボンナノチューブの存在も教えられている。宇宙空間で最もありふれた原子の一つである炭素の安定な構造であるフラーレンやカーボンナノチューブの存在が20世紀の最後まで知られていなかったのは驚きでさえある。現在、カーボンナノチューブは、ナノテクノロジーの中心的な材料として脚光を浴び、その物理・化学的性質に関する基礎研究とさまざまな応用に向けた研究が急速に進んでいる。カーボンナノチューブの最も特異な性質は、その幾何学構造（炭素原子の結合配列の仕方）によって半導体であったり、導体であったりする点であろう<sup>1)</sup>。本報では、炭素原子だけでできた材料が、その結合の幾何学構造だけでまったく異なる電気的な性質をもつ理由をできるだけ簡単かつ直感的に説明することを試みる。

さて、カーボンナノチューブの引っ張りや曲げに対する機械的強度は従来の材料を大幅にしのぎ、熱伝導率はダイヤモンドを超えて物質中で最大となると考えられている。さらに、電界効果トランジスター（FET）、ナノスケール配線材料、電子放出源、通信用光スイッチ、化学センサー、高強度複合材、熱デバイスなどのいろいろな応用が期待されている<sup>2)</sup>。ところが、現在では、現実に合成されるカーボンナノチューブは金属ナノチューブと半導体ナノチューブの混合物であり、応用に向けた分離法や選択合成法の開発が急がれている。合成、分離、応用などの現状について

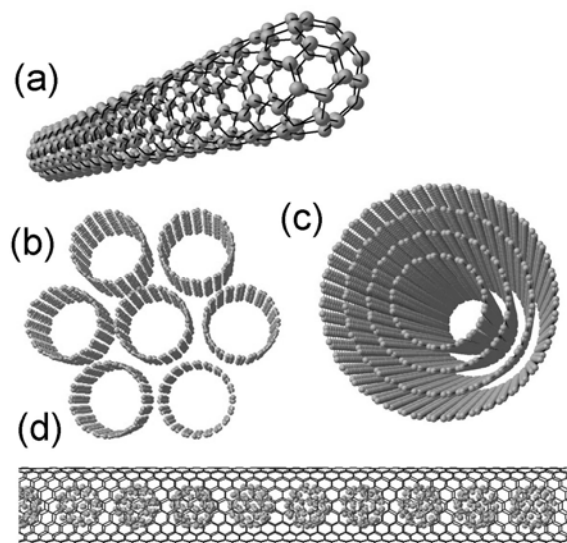


図1 カーボンナノチューブの構造と分類  
(a) SWNT, (b) SWNTの束, (c) MWNT, (d) ピーポッド (SWNT内部にフラーレンが入ったもの)

も概観する。

### 2 カーボンナノチューブの物性

#### 2.1 カーボンナノチューブの分類

カーボンナノチューブには図1(a)のような単層カーボンナノチューブ（以下 SWNT, single-walled carbon nanotube）と図1(c)のように入れ子となった多層カーボンナノチューブ（以下 MWNT, multi-walled carbon nanotube）とがある。

特に直径が1~2 nm程度でその巻き方によって金属にも半導体にもなるSWNTが基本形である。後述のように、巻き方を無作為に決めるとSWNTの1/3は金属、2/3は半導体となる。MWNTはこれらを入れ子にしたものであり、一層でも金属ナノチューブが入れば全体としては金属となる。よって、現実的にはすべてのMWNTは金属的と考えて良い。

ついでに、図1(d)のように、このSWNTの中にちょうどフラーレンが入ってピーポッド(サヤエンドウ)と呼ばれる構造もよく知られている。

図2には、実際に合成されたSWNTの透過型電子顕微鏡像(TEM像)の例を示す。後述のアルコールCCVD法という化学気相成長(CVD)法で合成直後のサンプルである。左下の拡大図の部分では、4本のSWNTが束になって、ヘアピンのようにになっている。SWNTは、自然に図1(b)に示すように強固な束(バンドル)をつくる。金属ナノチューブと半導体ナノチューブが混在した束は、MWNTと同様に全体としては金属になってしまうと考えられる。多くの応用において、この強固な束をほくくすることが必要になる。

### 2.2 単層カーボンナノチューブの幾何学構造

SWNTの幾何学構造は、図3,4に示すようにグラファイト一層(グラフェン)の一部を切り出して丸めたものとして考えることができる。ここで、六方格子の基本格子ベクトル  $a_1$ ,  $a_2$  を用いて定義されるカイラルベクトル

$$C_h = na_1 + ma_2$$

あるいは、カイラル指数( $n, m$ )を決めれば、SWNTの幾何学構造がユニークに決定できる。カイラルベクトルの長さ

$$C_h = \sqrt{3}a_{c-c} \sqrt{n^2 + nm + m^2}$$

がチューブ円周の長さとなり、チューブ直径  $d_t$  は、

$$d_t = \frac{C_h}{\pi} = \frac{\sqrt{3}a_{c-c}}{\pi} \sqrt{n^2 + nm + m^2}$$

で表される。ここで、 $a_{c-c}$  は炭素原子間距離(約 0.142 nm)である。

カイラル指数のとりかたは対称性から  $n, m$  とともに正として  $n \geq m$  の場合を考えれば十分で、様々な( $n, m$ )に対応する幾何学構造のSWNTが考えられる。

### 2.3 グラフェンの電子状態

SWNTが電気を流すかどうかの検討にはその電子状態を考察すればよい。幾何学構造の場合と同様に最初にグラフェンの電子状態を考え、円筒状に丸めたときには、波動関数に周方向の周期境界条件が課せられると考えれば、SWNTの電子状態を近似できる。ちなみに、グラファイト一層のグラフェンは長年理論上の物質であったが、数年前にスコッチテープを使って極めて簡単に作製されることが明らかとされて、理論・実験的な研究が急ピッチで進んでいる。さて、グラフェンでは、すべての炭素原子が  $sp^2$  であり、炭素原子1個あ

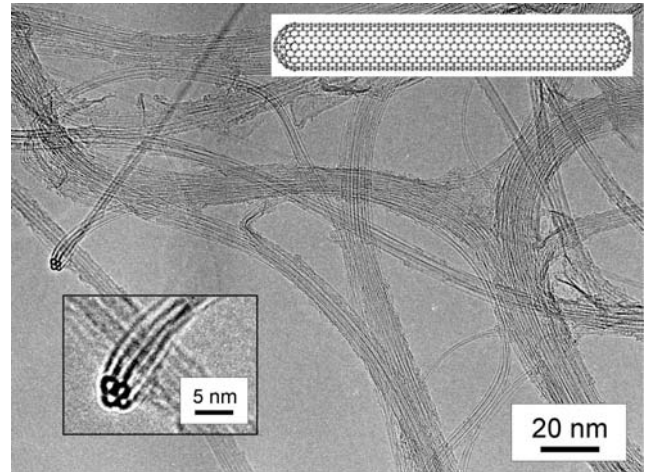


図2 単層カーボンナノチューブの透過型電子顕微鏡像(TEM像)

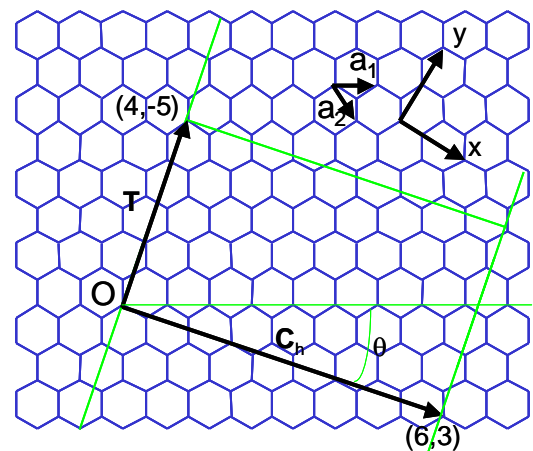


図3 カーボンナノチューブの幾何学構造

ベクトル  $T$  とベクトル  $C_h$  によって作る平行四辺形を切り出し、 $C_h$  が円周となるように丸めるとSWNTの構造が作れる。図では例として  $C_h = (6,3)$  としている。

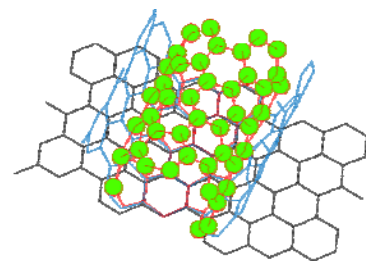


図4 カーボンナノチューブの幾何学構造 (6,3) ナノチューブ

たり1つの  $\pi$  電子の状態が電気伝導などの物性を支配する。グラフェンの単位胞は結合する2つの炭素原子で構成され、これらを図3の  $a_1, a_2$  方向に並進操作を繰り返すことで連続的なグラフェン構造が作れる。2つの炭素原子からなる分子であれば  $2p_z$  軌道の重なりをHückel近似して容易に結合性の  $\pi$  軌道と反結合性の  $\pi^*$  軌道が計算できる。グラフェンのような固体の場合には単位胞が無限に繰り返すことから、 $\pi$  電子の波動関数を波数  $k = (k_x, k_y)$  の平面波で展開してHückelと

同等な近似であるタイトバインディング法で表現する。解法の詳細は成書<sup>1)</sup>に譲って、結果だけ示すと、グラフェンのエネルギー $E_G$ は波数 $\mathbf{k}$ の関数として下記のように表される。

$$E_G^\pm(\mathbf{k}) = \frac{\varepsilon_{2p} \pm \gamma_0 w(\mathbf{k})}{1 \mp s w(\mathbf{k})}$$

$$w(\mathbf{k}) = \sqrt{|f(\mathbf{k})|^2} = \sqrt{1 + 4\cos\frac{\sqrt{3}k_x a}{2} \cos\frac{k_y a}{2} + 4\cos^2\frac{k_y a}{2}}$$

ここで、 $\varepsilon_{2p}$ は $2p_z$ 軌道のエネルギー、 $\gamma_0$ は最近接炭素の相互作用、 $s$ は重なり積分、 $a = \sqrt{3}a_{c-c}$  (格子定数) である。

ここで複号(±)は+が $\pi$ バンド、-が $\pi^*$ バンドであり、炭素2原子の分子の結合性 $\pi$ 軌道と反結合性の $\pi^*$ 軌道がそれぞれ波数 $\mathbf{k}$ の関数として分散したと考えることができる。このエネルギーの分散関係を図5に示す。なお、平面波の高波数の上限は( $\pi$ /格子定数)で表せる。このような上限波数範囲を逆格子空間(波数空間)で表したものをブリルアン領域と呼ぶ。グラフェンの場合には図5(a)に示すように六角形となる。図5(b)に示すようにグラフェンの $\pi$ バンドと $\pi^*$ バンドはフェルミエネルギー $E=0$ のK点で接する。このために、グラフェンはゼロギャップ半導体と呼ばれる。この分散関係を積分したものが、電子状態密度関数である。

### 2. 4 単層カーボンナノチューブの電子状態

SWNTの場合には、グラフェンが円筒状に巻かれたことによる周期境界条件により、グラフェンのブリルアン領域内の限られた波数ベクトルの波動関数だけが存在を許される。具体的に図6に例を示すように、カッティングラインと書いた線分上の波数ベクトルだけである。波動関数がどのような波数ベクトルをとりうるかはカイラリティ( $n, m$ )ごとに異なり、この波数ベクトルのカッティングラインがそれぞれの( $n, m$ ) SWNTの電子状態を決定する。SWNTの電気伝導性を左右する重要なポイントは、図6のカッティングラインがK点を横切るか否かである。グラフェンの $\pi$ バンドと $\pi^*$ バンドが接するのはK点だけであるから、カッティングラインの線分がK点を横切らなければ半導体となる。逆に、K点を横切る場合には金属(正確には半金属)となる。

結果として、SWNTが金属であるか半導体であるかはカイラル指数によって決まり、 $2n+m$ が3の倍数になる場合には金属、そうでない場合には半導体になる。ちなみに、 $2n+m$ が3の倍数であることは $n-m$ が3の倍数であることと等価であるから、 $n-m$ が3の倍数である場合に金属になるとも表現できる。

SWNTの電子状態密度は、図6のカッティングラインに沿ってエネルギー分散をすべて積分したものとなる。例として図7にジグザグナノチューブ(10,0) (半導体)、アー

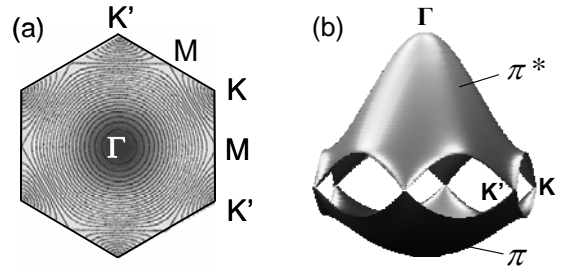


図5 グラフェンのブリルアン領域と分散関係

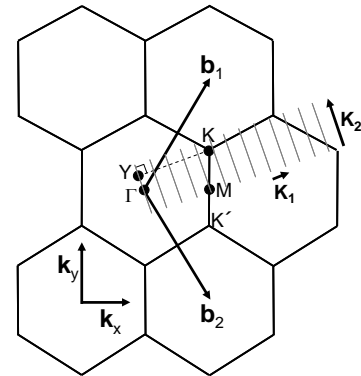


図6 グラフェンの拡張ブリルアン領域とSWNTがとりうる波数ベクトル。ベクトル $\mathbf{K}_2$ と平行な線分群(カッティングライン)上の波数ベクトルが周期境界条件を満たす。

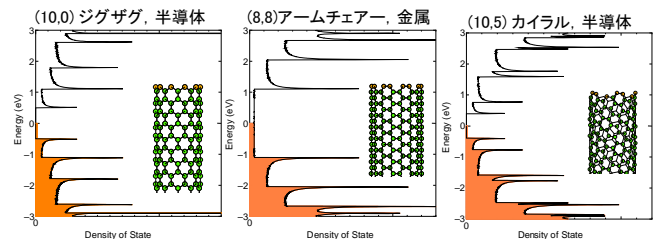


図7 SWNTの電子状態密度と幾何学構造

ムチューブ(8,8) (金属)、カイラルナノチューブ(10,5) (半導体)の電子状態密度をSWNTの幾何学構造と比較して示す。SWNTの電子状態には、一次元固体に特有の状態密度の発散(ファン・ホッフ特異性)が見られる。

## 3 カーボンナノチューブの合成と応用

### 3. 1 合成の現状

SWNTの物性・応用に関する実験的研究の進展には合成法の開発が不可欠であり、いかに望ましい試料を得るかが現在でも実験的研究の重要なキーになっている。1993年のIijimaらによるSWNT発見から暫く実験試料が事実上存在しなかったため、本格的な実験研究のスタートは3年後のレーザー蒸発法やアーク放電法による合成方法開発まで待たなくてはならなかった。その後の、化学気相成長法(CVD法)による合成法の発展によって、現在ではSWNT合成及び精製の技術は格段に進歩している。CVDの炭素源としてはメタンやアセチレンなどの炭化水素を用いるのが

一般的であったが、一酸化炭素の不均化反応を利用した HiPco 法とアルコールを炭素源に用いたアルコール CCVD 法のように有酸素分子を炭素源に用いてアモルファス状炭素をほとんど含まない SWNT の生成も可能となってきた。

また、デップコート法でシリコン基板や石英板の表面に触媒金属ナノ微粒子を高密度で付着させて、これらから一斉に SWNT を成長させると、図 8 のように、SWNT の束が石英板と垂直な方向に成長する。この垂直配向膜は傾ければ偏光子となるなどの特異な光学的性質をもち、超短パルスモード同期光ファイバレーザ用の素子などへの応用も実現している。

ただし、現状では、直径分布の制御はある程度できているものの、カイラリティ選択合成はおろか金属ナノチューブと半導体ナノチューブの選択合成のめどもたっていない。

### 3. 2 金属ナノチューブと半導体ナノチューブの分離

金属ナノチューブと半導体ナノチューブでは応用の用途が全く異なるため、混合して合成されたサンプルの分離が大きな課題となる。まずは、バンドルをほぐして、ナノチューブを 1 本ごとに分散させる必要がある。各種の界面活性剤、DNA、ポルフィリン誘導体、各種ポリマーを用いることで孤立分散技術が進歩している。SWNT を孤立分散させると近赤外でのフォトルミネッセンスが観察できることが研究の推進力となるとともに簡便な孤立分散の確認にも寄与している。

金属・半導体ナノチューブの分離技術としては、誘電泳動、化学・物理吸着と遠心分離、ゲルクロマトグラフィなどが報告されてきているが、ここ数年の間に密度勾配超遠心分離法での分離技術が格段に進んでいる。

### 3. 3 カーボンナノチューブの応用

金属ナノチューブと半導体ナノチューブの用途を SWNT の応用の面から検討してみよう。高強度複合材料、高熱伝導複合材料、分子吸着材などの機械的・熱的な性質を用いる応用においては、金属・半導体は問わない。一方、ナノエレクトロニクスにおける、電界効果トランジスタ (FET)、化学センサー、光エレクトロニクス素子への利用に関しては純粋に半導体ナノチューブが必要であるとともに、電子状態すなわちカイラリティが揃ったナノチューブが必要となる。SWNT のネットワーク薄膜を用いた電界効果トランジスタなどでは、ナノチューブの量を制御すれば、金属ナノチューブが混入しても一定の動作はするが、オフ電流の低減には限界がある。また、モードロックレーザーの可飽和吸収素子などの非線形光学応答を用いた応用においては、半導体ナノチューブが主役ではあるが金属ナノチューブの混入は致命的ではない。

一方、金属ナノチューブの性質を応用する技術としては、半導体微細構造の金属配線やビヤ配線、平面型ディスプレイなどのための電界放出電子源、走査型プローブ顕微鏡の探針、導電性複合材料、燃料電池電極 (電極触媒担体)、リ

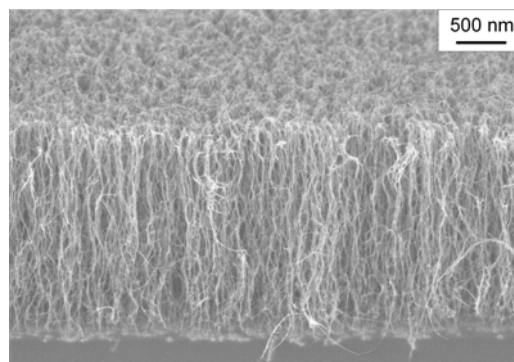


図 8 単層カーボンナノチューブの垂直配向膜の SEM 像

チウムイオン電池電極の補強剤、電気二重層キャパシター、透明導電膜、燃料電池電極 (電極触媒担体)、太陽電池電極があり、いずれも役に立たない半導体ナノチューブの混入は避けたいが、デバイスの性能に致命的な欠陥とはならない。

## 4 おわりに

炭素原子のみからなる材料でありながら、その結合の幾何 (カイラリティ) によって、金属であったり半導体であったりするカーボンナノチューブは、常識破りの物理的興奮と無限の応用の可能性を秘めている。金属・半導体ナノチューブの分離や選択合成、直径や巻き方の制御されたナノチューブの分離や合成、垂直配向膜などのように配列を制御した合成などが進めば、想定外の工学的応用も期待される。

### 参考文献

- 1) 齋藤理一郎, 篠原久典 (共編), *カーボンナノチューブの基礎と応用*, 培風館 2004.
- 2) 遠藤守信, 飯島澄男 (監修), *ナノカーボンハンドブック*, エヌ・ティー・エス 2007.
- 3) A. Jorio, M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus (Ed.), *Carbon Nanotubes, Advanced Topics in the Synthesis, Structure, Properties and Application*, Springer-Verlag, Berlin, 2008.

### 用語解説

波動関数: 電子の量子状態を表す関数。絶対値の 2 乗が電子の存在確率。  
波数ベクトル: 平面波の伝達方向を向いて、大きさが波数 ( $2\pi$  を波長で除したもの) であるベクトル。

逆格子空間: 結晶格子に対応する波数ベクトル (逆格子ベクトル) よりなる空間。実空間のフーリエ変換に対応する。

### まるやま・しげお



著者紹介 [経歴] 1983 年東京大学大学院工学系研究科博士課程修了, 東京大学助手, 講師, 助教授を経て, 2004 年より現職。[専門] カーボンナノチューブ, 分子熱工学 [趣味] グルメ, 旅行 [連絡先] 113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1