

# 単層カーボンナノチューブ, 合成と応用

東京大学大学院工学系研究科機械工学専攻

丸山茂夫

<http://www.photon.t.u-tokyo.ac.jp>

## はじめに

ほんの 10 数年前まで, 高校の化学では, 炭素原子はダイヤモンドや黒鉛にもなる特別な原子であると教えられていました. 今は, これらに加えて, サッカーボール型の  $C_{60}$  など球殻状の分子である「フラーレン」や「カーボンナノチューブ(CNT)」の存在も教えているでしょう. 宇宙空間の中で最もありふれた炭素原子だけからなるフラーレンや CNT の存在が, 20 世紀末まで知られていなかったことは驚きです.

図 1 に示すようにフラーレンは 60 個もしくはそれ以上の炭素原子が球状あるいはチューブ状に繋がった中空構造を有する巨大分子 ( $C_{60}$ ,  $C_{70}$ ,  $C_{76}$ ,  $C_{78}$  など) で, グラファイト(黒煙)・ダイヤモンドに次ぐ第三の炭素同位体です. また, この中空の空間に金属原子の入り

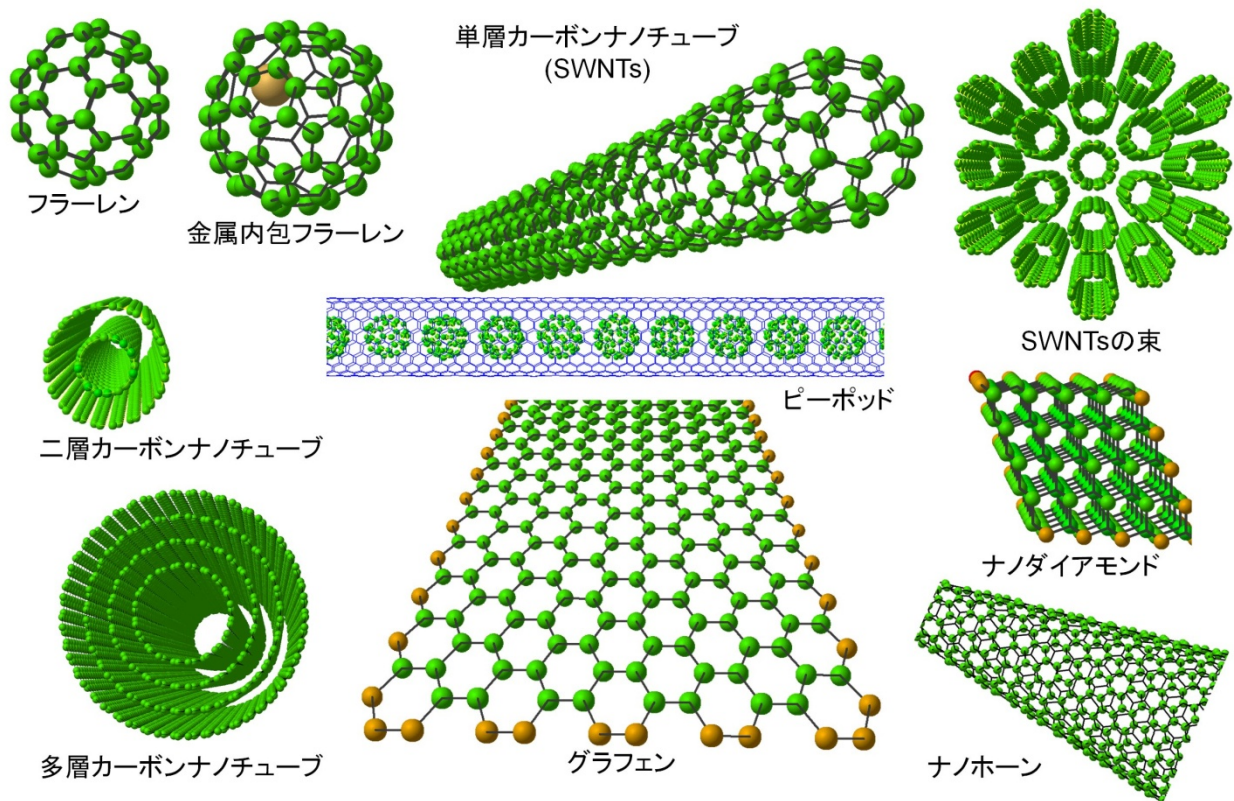
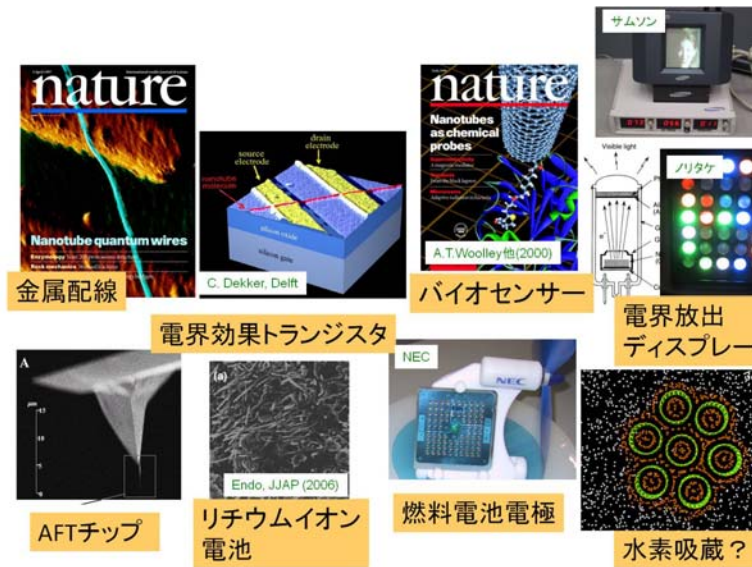


図 1 様々なナノカーボンの構造

た金属内包フラーレンも知られています。CNTは、1991年に飯島澄男博士が発見したもので、六角形の頂点に炭素原子が位置したグラファイト（黒煙）層が、継ぎ目なくつながり、その六角形がらせん状に並ぶ場合もあり、ちょうど日本の伝統工芸品である竹箆の形状に似ています。



### 単層 CNT

CNTには、図1に示すように「単層CNT」と、これが入れ子となった「多層CNT」があります。また、2層だけの入れ子となった二層CNTだけを作ったり、CNT内にフラーレンをギッシリとつめたピーポッド（サヤエンドウ）を作ることできます。

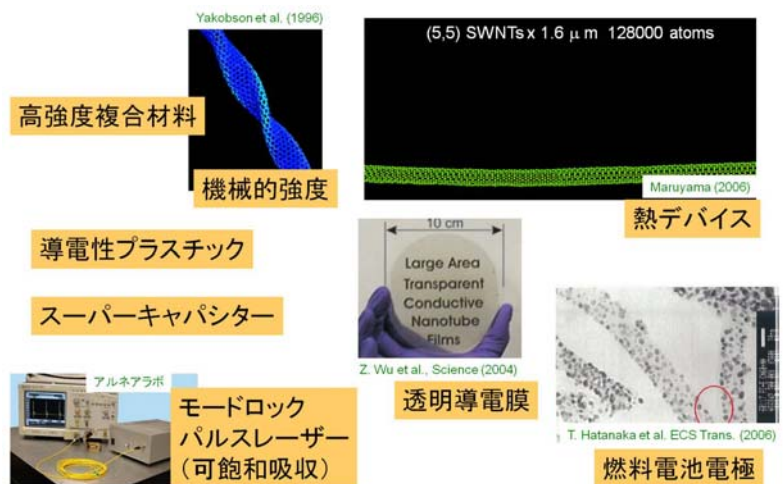


図2 CNTの様々な応用

最近では、黒鉛の一枚を取り出したグラフェンも自由に合成ができるようになりつつあって、大変注目されています。図1に示したように、ナノダイヤモンドやナノフォーンといった新しい構造もあります。

今回の主題である単層CNTは、直径が1nm（つまり10億分の1メートル。人毛の1万分の1程の大きさ。）程度で、その巻き方によって金属にも半導体にもなる興味深い存在です。引っ張りや曲げに対する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ことが予想されています。さらに、図2に示すように、トランジスター、光のスイッチ、ナノスケール配線材料、電子放出源など、さまざまな用途への応用が期待されています。また、将来の高性能な太陽電池や燃料電池にもたくさん使われることになると考えられます。



## 合成について

さて、直径 1nm の単層 CNT をどうやって作るのでしょうか。20 世紀後半まで人類の前に姿を現さなかった単層 CNT を創るには壮大な実験装置があると思いがちですが、実は、高校の化学の実験室でも作ることができます。私たちが 10 年前に見つけた「アルコール CCVD」と呼ばれる合成法では、コバルトなどの金属を直径 1nm くらいの超微粒子として、電気炉で 600~800°C に熱し、ここにアルコールの蒸気を衝突させます。すると、アルコール分子の中の炭素原子が金属微粒子に取り込まれていき、やがて、図 3 のように炭素が析出（液体から結晶などの固体が生成すること）して単層 CNT が育っていきます。このような過程を通して作られた単層 CNT を透過型電子顕微鏡（電子の構造を影絵のように観察できる顕微鏡）で見ると、図 4 のように 1 本が 1nm 程度の筒状の単層 CNT が束状になった物体として観察できます。

それまでは、世界中で単層 CNT の合成を競っていたのに、どうしてアルコールを使うと簡単に単層 CNT が合成できるようになったの

でしょうか。このからくりについても、合成法の進歩とともにわかってきています。図 3 は、分子動力学法シミュレーションという原子 1 つ 1 つの動きを計算する方法で計算した単層 CNT 生成の様子です。高温のナノスケール触媒金属微粒子にアルコール分子が衝突すると、アルコール分子が触媒金属の表面で分解し、分子中の炭素原子が金属微粒子に取り込まれていき、やがて図 3 のように炭素が析出して単層ナノチューブが育っていくと考えられます。さて、「これまで炭化水素分子をつかうとうまくいかなかったのに、なぜアルコールだと高純度なのだろうか」という疑問への答えはアルコールに含まれる酸素原子にありそうです。アルコール中の酸素原子は普通なら触媒金属を酸化させる悪者なのですが、図 3 の

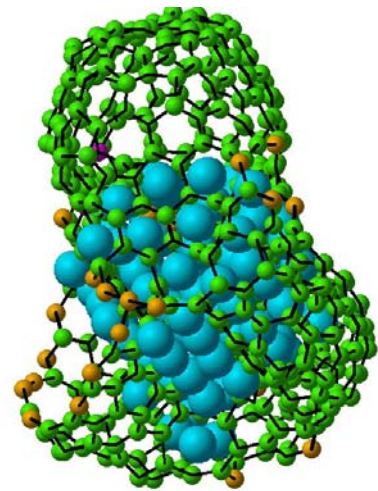


図 3 触媒金属から成長する単層 CNT のシミュレーション

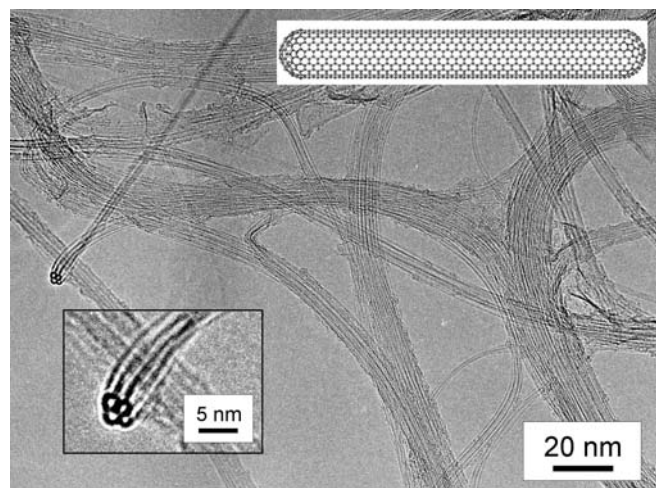


図 4 単層カーボンナノチューブの透過型電子顕微鏡像(TEM 像)

ような状態で金属表面にとりつくと、結合手があまった炭素原子と反応して一酸化炭素気体として除去してくれます。この結合手が余った炭素原子がアモルファスカーボンなどに成長する元凶なのです。結合手が余っていない炭素原子がきれいに並ぶと単層 CNT ができることになります。

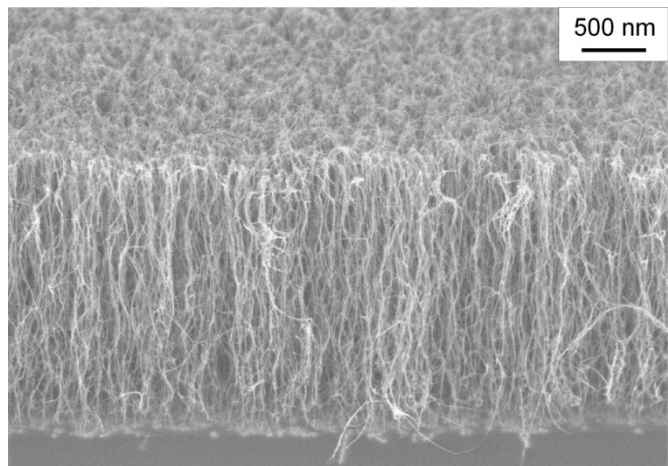


図5 単層カーボンナノチューブの垂直配向膜の走査型電子顕微鏡像

### 並んだ単層 CNT

最近では、石英板の表面に触媒金属を高密度で付着させて、これらから一斉に単層 CNT を成長させると、図5のように単層 CNT の束が石英板と垂直な方向に成長することがわかりました。このような厚さ数ミクロンの垂直配向の単層 CNT 膜を合成したのは世界初です。

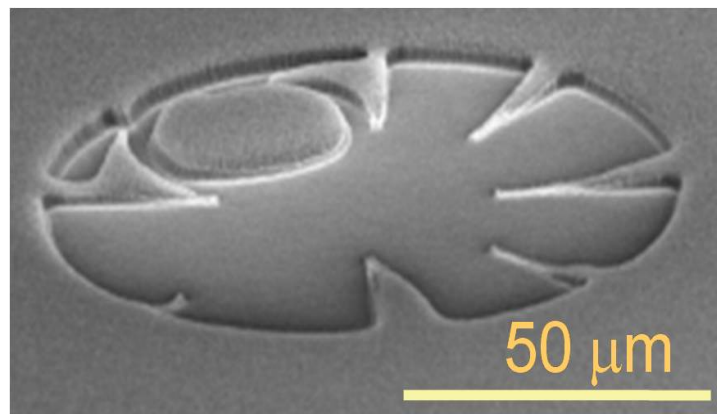


図6 単層カーボンナノチューブの垂直配向膜の走査型電子顕微鏡像

さて、石英板やシリコン板の表面につける触媒金属をあらかじめ決められたパターンにして

おけば、図6のような自由な形に垂直配向単層 CNT を合成できます。図6は、直径が100ミクロンの東京大学のロゴですが、実際は直径が2nmの単層CNTの林からできています。

これ以外にも色々なパターンで合成をすることで、色々な応用に向けた材料を作ることができます。図7 (A) は、マイクロサイズの溝構造を予め作製したシリコン基板上に単層 CNT を合成することで、溝を跳び越えて橋のように浮いている架橋単層 CNT です。また、図7 (B) は、水晶の特殊なカット面を使って合成したもので、単層 CNT がすべて一定方向に水平に並んで育っていきます。図7 (C) は、パターン合成で作った単層 CNT の電界効果トランジスタです。将来は透明でフレキシブルな携帯端末が単層 CNT を中心としてできるようになるかもしれません。図7 (D) は、林のように垂直に並んだ単層 CNT で作っ

た幅 5 ミクロンの線です。いずれは、自由自在に必要な位置に必要な単層 CNT を作れるようになります。

### 終わりに

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単層 CNT 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ます。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が期待されます。

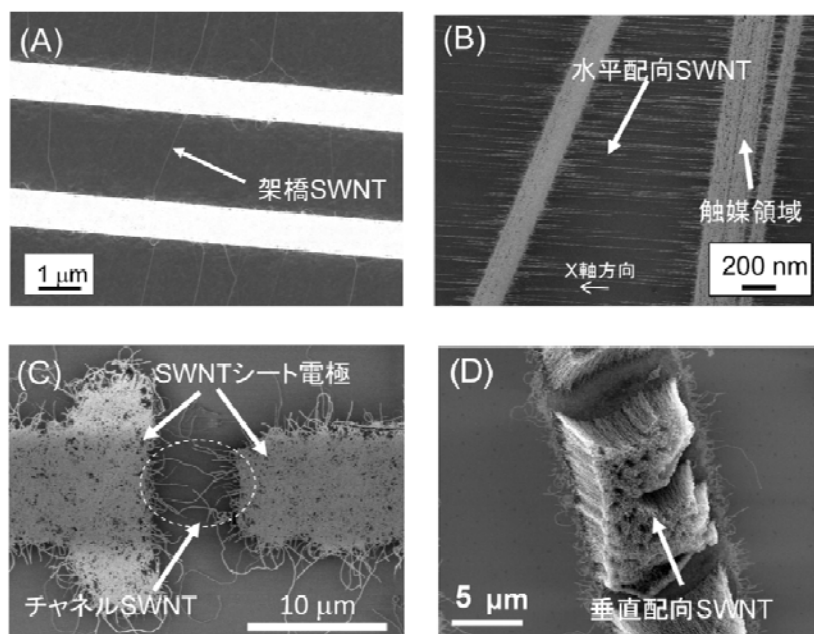


図7 ACCVD 法による様々な成長 (A)グレーティング間の架橋成長, (B)水晶基板(R-cut)上で X 軸方向に水平配向成長, (C) SWNT によるシート電極とチャンネル合成, (D) 垂直配向 SWNT の局所成長.