

「カーボンナノチューブ・グラフェンの応用研究最前線」, NTS

序論 ナノカーボン材料の新たな応用分野とその展望～CNT・グラフェンを中心に～

丸山 茂夫 (東京大学/産業技術総合研究所)

フラーレン発見から 30 周年の記念行事が昨年で、本年はカーボンナノチューブ(CNT)の発見から 25 年、グラフェンが注目されてすでに 10 年となり、これらナノカーボンの特異かつ優れた材料の実用化に向けた応用研究が加速している。本書では、CNT とグラフェンを中心にナノカーボン材料の用途開発の現状を概観するとともに、今後のさらに大きな進展に向けて、合成技術の基礎、評価技術、安全面の側面を含めるとともに、これから技術開発が開始するような基礎的な分野についても概観する。

(1) フラーレン・ナノチューブ・グラフェン

20 世紀の終盤から今世紀にかけて、フラーレン(fullerene)、カーボンナノチューブ(carbon nanotubes, CNT)とグラフェン(graphene)が炭素の同素体ファミリーとしてグラファイトとダイヤモンドに加わった。これらナノカーボン(nano carbon)の特異な構造と物性は、最近 30 年に渡って、物理・化学・工学の分野の多くの研究者を魅了してきた。図 1 に代表的なナノカーボンの幾何構造を示す。いずれも sp^2 結合の炭素から構成されているが、 π 電子は、フラーレンでは 0 次元、カーボンナノチューブで 1 次元、グラフェンでは 2 次元に分布する。

1985 年に発見されたフラーレン C_{60} は、1990 年に開発された大量合成法と単離法によって現実の分子となり、高い対称性と安定性、電子の授受の容易さから特異な球殻分子として有機化学におけるテンプレート分子としての地位を確保した。また、様々な金属原子や水分子までを内部に含む内包フラーレンの合成やアルカリ金属をドーピングした高温超電導体などの話題を提供してきた。1996 年には、発見者の R. E. Smalley, H. Kroto, R. Curl がノーベル化学賞を受賞している。2003 年には燃焼法による工業生産が開始され、純粋なフラーレンやフラーレン誘導体分子を試薬として入手できるようになった。最近では、有機薄膜太陽電池やペロブスカイト型太陽電池の電子受容体 (acceptor) としてフラーレン誘導体の実用的に用いられている。詳細については成書を参照されたい¹⁾。

飯島らが 1991 年²⁾に多層 CNT (multi-wall carbon nanotubes, MWCNT), 1993 年³⁾に単層 CNT (single-walled carbon nanotubes, SWCNT)を発表すると、1 次元の炭素材料が大きく注目されるようになる。SWCNT は、1996 年の大量合成法の発表によって⁴⁾、現実の材料となり、幾何学構造 (カイラリティ, chirality) によって半導体の場合と金属の場合とがあるとの予測が実証された。また、弾道的な電子伝導に着目した高性能の電界効果型トランジスター(Field effect transistor, FET)などの電子デバイス、ディスプレイなどの電界放出源(field emitter), 可飽和吸収特性を用いた非線形光学素子、透明導電膜などの応用に向けた基礎研究が進んだ。一方、リチウムイオン電池電極、スーパーキャパシター、燃料電池電極や各種複合材などの

バルクな応用においては、MWCNT と SWCNT が場合によって使い分けられている。

2004 年にはスコッチテープでグラファイトを剥離して作成されたグラフェンの量子デバイスの論文⁵⁾が発表され、原子層 1 層のグラフェンが、理論上の構造から現実のナノカーボン材料となった。2 次元電子による特異な物性への期待と、作成法が簡単で 2.3%の可視光の吸収により光学顕微鏡で観察できることなどから多くの研究が進んだ。様々な電子デバイスや光学デバイスへの応用が期待され、2010年には異例の早さで A. Geim と K. Novoselov がノーベル物理学賞を受賞している。SiC 表面分解法による合成、化学的なグラファイトの分解、化学気相成長(chemical vapor deposition, CVD)法による合成も飛躍的に進んでおり、実用デバイスの実現が待たれる。

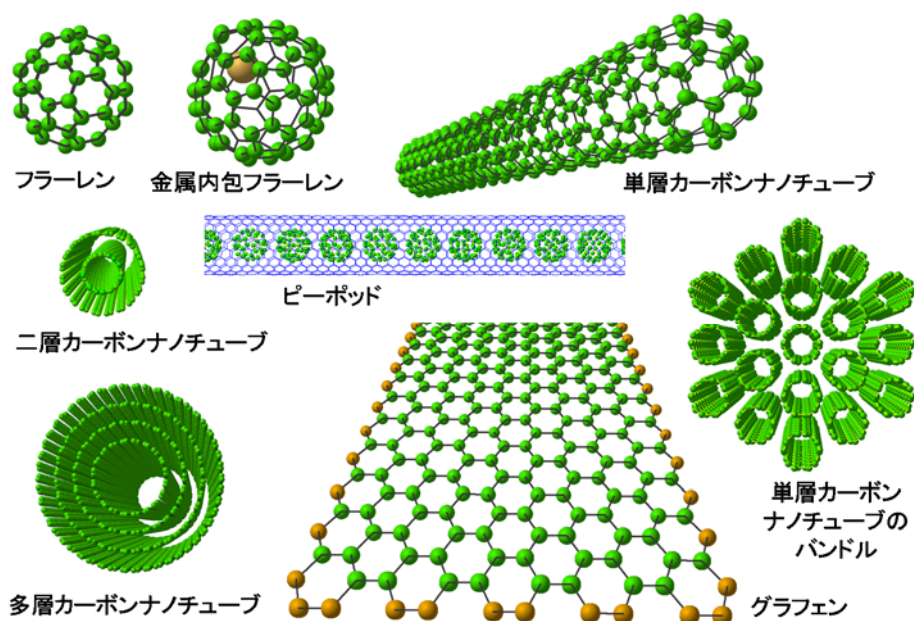


図 1. フラーレン・ナノチューブ・グラフェンの幾何構造

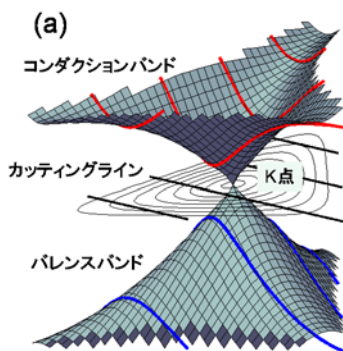
C_{60} や C_{70} などのフラーレンや金属内包フラーレンは 0 次元，単層や 2 層の CNT，フラーレンを SWCNT に充填したピーポッドなどは 1 次元，グラフェンは 2 次元の炭素同位体である。これらを総称してナノカーボンと呼ぶ。

(2) なぜナノカーボンなのか？

原子層一層のグラフェンがグラファイトと別物であるのと同様に、SWCNT は MWCNT とは全く異なる電子状態をもつ。単層グラフェン，2 層グラフェン(bilayer graphene)，3 層グラフェンと層数を増やすとグラファイトにたどり着くまでにドラマチックな物性の変化がみられる。CNT も同様に、SWCNT，2 層 CNT (double-walled carbon nanotubes, DWCNT)，数層 CNT(few-walled carbon nanotubes, FWCNT)の部分で大きく物性が変化して MWCNT に至る。

狭義のナノカーボンとは、数層までのグラフェンやCNTを意味するが、何層までナノと呼ぶかはあいまいである。本書では、実用的な応用研究を主眼としており、基礎的な物理の章を設けていないこともあり、ここでは、SWCNTを例に科学者を魅了してきた物性を簡単に紹介する。SWCNTの幾何学構造と電子状態についての詳細は成書^{6,7)}を参照されたい。

SWCNTの幾何学構造は、グラフェンを細長く切り出したナノリボンを丸めたものである。ナノリボンを切り出す方向と幅を決めればSWCNTの幾何学構造が一意的に決まる。具体的にはナノリボンの幅に対応するカイラルベクトル (n, m) で幾何学構造を表現する。ここで、カイラル指数 (n, m) は、六方格子の基本格子ベクトルを基底とした座標である。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カットティングラインと呼ばれる線分上の波数ベクトルの波動関数だけが存在を許される。このカットティングラインは、カイラルベクトル (n, m) ごとに異なるために、SWCNTの電子状態は (n, m) に大きく依存する。とくに、グラフェンのバレンスバンドとコンダクションバンドが接する K 点をカットティングラインが横切ると金属、横切らないと半導体になる。幾何学的条件で、 $2n+m$ 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。SWCNTの幾何学構造と電子状態密度の例を図2に示す。図2(b)は、カイラリティ $(n, 0)$ で表されるジグザグナノチューブ(zigzag nanotube)であり、半導体SWCNT(10,0)である。図2(c)に示すようにカイラリティ (n, n) のアームチェアナノチューブ(armchair nanotube)は常に金属である。軸方向の炭素の並びが、らせん状になる一般のSWCNTは、カイラルナノチューブ(chiral tube)と呼ばれる(図2(d))。図2に示すようにSWCNTの電子状態密度には、一次元固体に特有の発散(ファン・ホッフ特異性)が見られる。また、金属SWCNTであってもフェルミレベル近傍の状態密度は小さい。



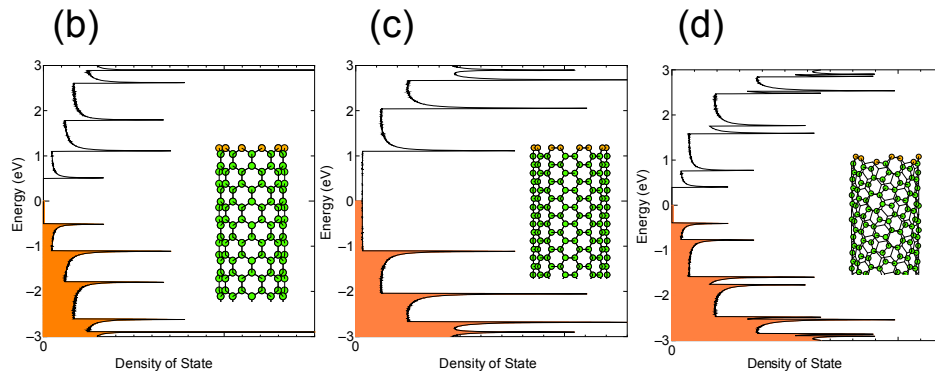


図 2 SWCNT の幾何構造と電子状態

- (a) グラフェンの K 点近傍の電子状態とカットインライン(原図は京都大学 宮内雄平氏による), (b) ジグザグ(10,0) SWCNT (半導体), (c)アームチェアー(8,8) SWCNT (金属), (d) カイラル(10,5) SWCNT (半導体)

SWCNT の直径は 0.7~4 nm, 長さは 100 nm から長いものでは数 mm 以上となる。現在のところ SWCNT のカイラリティ制御合成はもとより金属・半導体優先成長も基礎的な研究が緒に就いたところであり, 半導体物性を用いた応用研究は材料の合成と分離などの進展が律速してきている。分離技術については, 密度勾配超遠心分離法(density gradient ultracentrifuge, DGU), DNA や PFO などの高分子による選択的分散, ゲルクロマトグラフィー(gel chromatography)や水性二相分離(aqueous two-phase separation, ATP)によって, 金属・半導体分離およびカイラリティごとの分離が実現している。同時に, カイラリティ依存の電子・光学物性の計測とカイラリティ分布の同定技術が進んでいる。カイラリティごとのラマン分光, フォトルミネッセンス分光, レーラー散乱分光と透過型電子顕微鏡による直接的な構造決定が進んでいる。

SWCNT は軸方向の機械的な強度も優れており, 0.5 ~1 TPa のヤング率と 40 GPa 程度の引張強度が期待されている。ヤング率については, 直径が 1 万倍大きなカーボンファイバーと同程度であり, 一次元材料の柔軟さと合わせた複合材としての応用が期待される。また, 軸方向の熱伝導率は 1000-2000 W/mK 程度と予想されており, ナノスケール材料でありながら高性能のカーボンファイバーと同等の物性を活用した応用が期待される。なお, SWCNT の熱伝導率は, 軸方向の長さのべき乗に依存して, 長い SWCNT の熱伝導率は発散するとも予測されており, 将来的にはフォノンの一次元伝導や弾道的な熱伝導に基く新たなデバイスが考案されるかもしれない。

(3) CNT・グラフェンの合成技術と評価技術

他の新規材料と同様に, 材料の合成と評価技術がデバイスなどの応用のペースを律速し

てきた。以下には合成と評価の観点から CNT の研究の流れを概観する。1991 年に透過型電子顕微鏡で観察された²⁾MWCNT は、フラーレンを生成する装置と同じアーク放電法の陰極堆積物であった。1993 年の飯島ら³⁾の SWCNT の発見も同様にアーク放電法の煤から見つけたものであった。その後、Smalley ら⁴⁾が、金属内容フラーレンを生成するために開発したレーザーオープン法によって、金属触媒(Ni と Co など)を調整することで SWCNT の大量合成が実現している。一方、アーク放電法でも、わずかな金属触媒(Ni と Y など)を炭素棒に混ぜることで SWCNT の大量合成が実現している。レーザーオープン法とアーク放電法での大量合成が実現した 1996 年から SWCNT を用いた実験的な研究が開始された。当初は、アモルファスカーボン、カーボンオニオン、触媒金属の微粒子などの中にわずかに SWCNT が存在する状態であり、これらの燃焼や化学的酸化などでの精製処理も進んだ。

MWCNT の合成については、以前から CVD 法が主流であったが、SWCNT 合成は難しいと考えられていた。CVD 法での SWCNT の大量合成のブレイクスルーは、1999 年に発表された HiPco 法⁸⁾であり、高温高压かつ触媒金属表面での CO の不均化反応を用いたものである。副生成物のアモルファスカーボンなどが極端に少なく、重量比で 30%あった鉄触媒も酸処理で取り除けるようになり、直径が 0.7~1.3 nm 程度のサンプルは現在でも標準的な SWCNT 試料である。その後、HiPco よりも低圧かつ低温の CO 不均化反応による合成で (6,5)SWCNT が多く含まれる CoMoCAT サンプル⁹⁾が市販されるようになった。一方、一般の研究室でも低圧のエタノールを炭素源にした CVD 法によって高純度の SWCNT の合成ができるようになった¹⁰⁾。

その後、シリコンや石英などの平滑な基板に金属触媒を担持することでも CVD 合成が可能となり、2004 年の垂直配向 SWCNT によって¹¹⁾、触媒量やアモルファスカーボンは無視できる程度に高純度の合成が実現した。図 3 の SEM 像に示すように基板上的金属触媒から林のように SWCNT が成長している。TEM 像¹²⁾や吸収スペクトルから SWCNT の平均直径は 2 nm 程度であることが分かる。SEM 像からは高密度に見えるが、典型的には 6 本程度のバンドルとなった SWCNT が 4%程度の空間充填度で存在する。基板上にアルミナ層を設けることで、直径が 3~4 nm となるものの、垂直配向膜の厚さを 1 mm 程度まで増加させたのが Hata ら¹³⁾の super growth 法と呼ばれる方法である。昨年末には、日本ゼオン(株)によって、この技術を基にした SWCNT の量産工場が稼働している。図 3(d)に例¹⁴⁾を示すように、サファイヤや水晶の基板の原子配列を用いて SWCNT を基板と水平に配向合成する方法も 2007 年に確立されている。

金属あるいは半導体 SWCNT の優先成長については、金属 SWCNT と半導体 SWCNT の反応性の違いに着目した CVD 法が提案されている。UV 照射下での CVD 合成によって反応性の高い金属 SWCNT の生成を抑制する方法や酸素リッチな雰囲気化での CVD 合成で金属 SWCNT のエッチングを促す方法などが考えられている。具体的には、エタノールを炭素源とする CVD 法で、メタノールや水蒸気を添加することで気相の酸素濃度を増加させる方法やセリア(CeO₂)を触媒担持に用いて、触媒金属近傍から酸素を供給するなどの報告がある

が、再現性が低いのが現状である。一方、SWCNT 合成の前段階で、触媒金属に水蒸気処理をすることによって金属 SWCNT の選択成長が可能との報告もあるが、そのメカニズムは明らかでない。

単一カイラリティの SWCNT の合成の可能性についても様々な方法が試みられている。従来は、単一カイラリティサンプルといえば、安定に生成される SWCNT の中で最も直径の小さい(6,5)SWCNT を選択合成することがほとんどであった。比較的低温の CVD 温度などを用いると収率は減少するが(6,5)の選択性が高まることが知られており、CoMoCAT サンプルでは相当量(6,5)が含まれる。最近になって、SWCNT 自身を核としてカイラリティを保ったまま成長させる **cloning** と呼ばれる CVD 法が現実味を帯びてきた¹⁵⁾。SWCNT の先端から触媒金属を用いない成長が可能であれば、原理的にはいくらでも長い SWCNT が合成できることになる。一方、高温でも結晶構造を保つと考えられる W_6Co_7 合金触媒の特定のファセットを起点とすることで、90%以上の SWCNT が単一カイラリティ(12,6) SWCNT で合成できるとの報告¹⁶⁾があり、カイラリティ制御合成への期待を集めている。様々な CVD 法による合成については、グラフェンの合成を含めて第 1 編第 1 章にまとめた。

ナノカーボン試料の分析には透過型電子顕微鏡と共鳴ラマン分光がもっぱら用いられていたが、2002 年に界面活性剤を用いた SWCNT の孤立分散と励起波長を変化させた 2 次元フォトルミネッセンス分光が実現して¹⁷⁾、カイラリティごとの発光強度を計測できるようになった。孤立分散することで、カイラリティごとの光学測定が可能となり、強い結合エネルギーをもつ励起子の存在や励起子とフォノンの相互干渉、暗励起子の存在なども明らかとなり、カイラリティごとの物性が議論できるようになった。本書では、ナノカーボンの応用研究に必須の分析・評価技術を第 1 編 4 章に収録した。

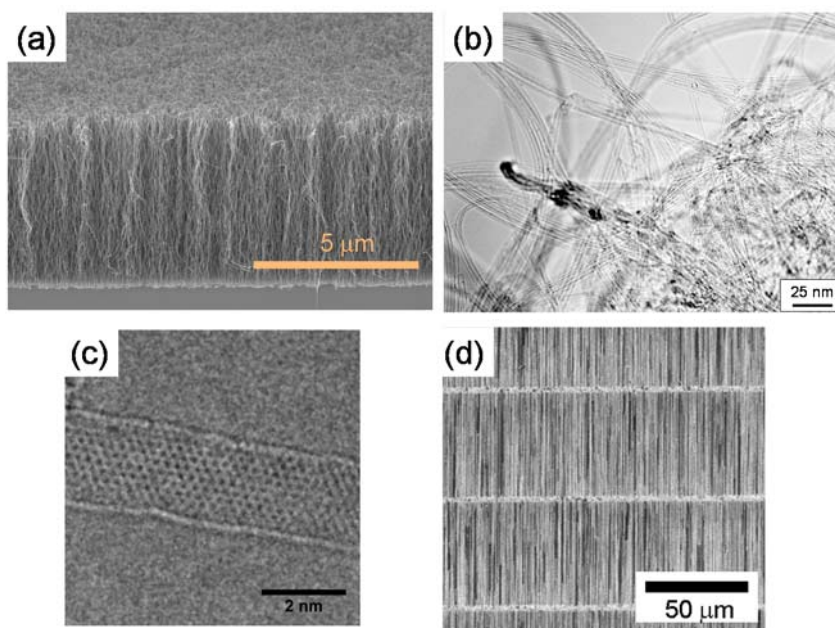


図3 配向 SWCNT の電子顕微鏡像

(a) 垂直配向 SWCNT の SEM 像¹¹⁾, (b) 垂直配向 SWCNT の TEM 像, (c) 垂直配向 SWCNT の TEM 像 (高解像度)¹²⁾ (d) 水晶 r カット面での水平配向 SWCNT の SEM 像¹⁴⁾

(4) CNT の分散・分離とアセンブリー

合成された CNT からの不純物の除去, 金属 CNT と半導体 CNT の分離, 機能化, 複合材料の作製においては, その分散技術の開発が最重要課題となる. 本書では分散技術の概要を第1編2章に述べるとともに, 第2編の用途開発の随所で独自の分散技術が議論される.

金属 SWCNT と半導体 SWCNT の孤立分散と分離については, 化学的な方法や誘電泳動法などが試みられてきたが, 2006 年の Hersam ら¹⁸⁾の DGU 法によって確立された. また, PFO などの高分子によってアームチェアーに近いカイラリティの半導体 SWCNT のみが選択的に分散できることもわかってきた. その後の, ゲルクロマトグラフィーや最近では水性二相分離(aqueous two-phase separation, ATP)による分離も盛んに試みられている. また, カイラリティごとの分離も DNA を用いた分散に加えて, DGU, ゲルクロマトグラフィー, ATP によっても可能になってきている. 本書では, これらの SWCNT 分離技術について第1編3章にまとめた.

(5) ナノカーボンのデバイス応用

デバイス応用技術に関しては, グラフェンより先輩格の CNT の応用が格段に進んでいる. ナノカーボンを用いた透明導電膜としては, 中国でスマートフォン用のタッチパネルとして2千万台が製造されるなど商業化が進んでいる. 金属 CNT やグラフェンの優れた導電性を用いた技術であるが, 金属 CNT に半導体 CNT が混ざっていても大きく問題にはならない. 導電材料開発の現状については, 第2編1章に述べる.

一方, ナノカーボンの半導体特性を利用するデバイスである, FET, 化学センサー, 光エレクトロニクス素子, 熱電変換材料, 太陽電池光吸収層への利用に関しては純粋に半導体 SWCNT が必要であるとともに, カイラリティが揃った SWCNT が望まれる. シリコン半導体にとって代わるチャネル材料とするためには, 高純度半導体 SWCNT の高密度の水平配向が必須であるが, SWCNT のネットワーク薄膜を用いたフレキシブル FET については, 金属・半導体分離を行わずに SWCNT の密度を調整することで優れた性能を発揮している. また, 太陽電池の透明導電膜を兼ねるホール輸送層として, 金属・半導体未分離の SWCNT が実用的なレベルの性能を発揮している. これらの半導体デバイス開発については, 第2編第2章に整理した.

ナノカーボンの優れた機械強度, 熱伝導率, 導電性, 比表面積を活用した様々な複合材料が開発されてきている. 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, MWCNT も SWCNT も候補となり, 金属・半導体の分離

は原則必要ない。また、金属 CNT を応用するデバイスとしては、透明導電膜、電気二重層キャパシター、導電性複合材料、燃料電池電極（電極触媒担体）、太陽電池電極、リチウムイオン電池電極の補強剤、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などが開発されてきている。これらの用途開発を第 2 編 3-5 章に述べる。特に、CNT のアセンブリー技術として注目されているスピニング技術を第 2 編 4 章に集めるとともに、様々な分野に広がるナノカーボンの用途開発を第 2 編 5 章に整理した。

最後に、ナノカーボンのリスク管理と評価に関しては、法規制の動向や工業化における安全指針を含めて第 3 編に整理した。

(6) おわりに

ナノカーボンの用途開発は、合成技術、分散技術や分離技術の発展に合わせて今後も急速に進展していくと考えられる。現在でも、透明導電膜や FET などの一部のデバイスにおいては、合成技術・分離技術が不完全な部分を回避することで実用的なデバイスが提案されている。今後、金属 CNT・半導体 CNT の選択合成、高純度大量分離やカイラリティ制御合成が実現すると実用化研究また大きくジャンプすると考えられる。

参考文献

- 1) 篠原久典, 齋藤弥八, フラーレンとナノチューブの科学, 名古屋大学出版会(2011).
- 2) S. Iijima: Nature **354**, 56 (1991).
- 3) S. Iijima and T. Ichihashi: Nature **363**, 603 (1993).
- 4) A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y. H. Lee, S. G. Kim, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, G. E. Scuseria, D. Tomának, J. E. Fischer and R. E. Smalley: Science **273**, 483 (1996).
- 5) K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva and A. A. Firsov: Science **306**, 666 (2004).
- 6) 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).
- 7) フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会 (編), カーボンナノチューブ・グラフェンハンドブック, コロナ社(2011).
- 8) P. Nikolaev, M. J. Bronikowski, R. K. Bradley, F. Rohmund, D. T. Colbert, K. A. Smith and R. E. Smalley: Chem. Phys. Lett. **313**, 91 (1999).
- 9) B. Kitiyanan, W. E. Alvarez, J. H. Harwell and D. E. Resasco: Chem. Phys. Lett. **317**, 497 (2000).
- 10) S. Maruyama, R. Kojima, Y. Miyauchi, S. Chiashi and M. Kohno: Chem. Phys. Lett. **360**, 229 (2002).

- 11) Y. Murakami, S. Chiashi, Y. Miyauchi, M. Hu, M. Ogura, T. Okubo and S. Maruyama: *Chem. Phys. Lett.* **385**, 298 (2004).
- 12) T. Thurakitserree, C. Kramberger, A. Kumamoto, S. Chiashi, E. Einarsson and S. Maruyama: *ACS Nano* **7**, 2205 (2013).
- 13) K. Hata, D. N. Futaba, K. Mizuno, T. Namai, M. Yumura and S. Iijima: *Science* **306**, 1362 (2004).
- 14) T. Inoue, D. Hasegawa, S. Badar, S. Aikawa, S. Chiashi and S. Maruyama: *J. Phys. Chem. C* **117**, 11804 (2013).
- 15) J. Liu, C. Wang, X. Tu, B. Liu, L. Chen, M. Zheng and C. Zhou: *Nat. Comm.* **3**, 1199 (2012).
- 16) F. Yang, X. Wang, D. Q. Zhang, J. Yang, D. Luo, Z. W. Xu, J. K. Wei, J. Q. Wang, Z. Xu, F. Peng, X. M. Li, R. M. Li, Y. L. Li, M. H. Li, X. D. Bai, F. Ding and Y. Li: *Nature* **510**, 522 (2014).
- 17) S. M. Bachilo, M. S. Strano, C. Kittrell, R. H. Hauge, R. E. Smalley and R. B. Weisman: *Science* **298**, 2361 (2002).
- 18) M. S. Arnold, A. A. Green, J. F. Hulvat, S. I. Stupp and M. C. Hersam: *Nature Nanotech.* **1**, 60 (2006).