

# 1. カーボンナノチューブの将来展望

## 1.1 カーボンナノチューブの作製方法、新技術の動向

### 1.1.1 はじめに

生物が生み出す美しい幾何学的構造を目にすると、生命の神秘を感じずにはいられない。一方で、その美しい構造に至る道筋を知りたいという欲求が沸くのは、科学者の悲しい性であろうか。「その道筋がひょっとしたら、新しい炭素材料開発へつながるのではないか」と、およそ神秘とかけ離れた思いが心の片隅にあるのかもしれない。

グラファイトの構造が、しばしばミツバチの巣に例えられるのは周知の通りであるし、ひいき目にみれば、放散虫の骨格はフラレンに似ているように思える。オーム貝のような巻貝のらせん構造は、これから問題にするカーボンナノチューブ (CNT) のらせん度 (カイラリティ) を連想させる。なぜ、あるいは、どのようにして、生物がそのような構造を生み出すのかを解き明かすことが生命の神秘に迫る研究だとすれば、CNT のらせん度を制御する方法の探究は物質の神秘に関わる研究である。

本稿では、特定のらせん度の CNT だけを、選択的に合成あるいは分別する技術や、CNT を配列させるパターンニング技術について、最近の動向を記述する。

### 1.1.2 選択合成技術

単層カーボンナノチューブ (SWCNT) は、炭素の六角網面であるグラフェンシートを巻き上げることにより作製される。その巻き上げ方を決めるカイラル指数( $n, m$ )により、チューブ径、チューブ端の構造が異なるばかりか、電気伝導性も異なり、金属ナノチューブと半導体ナノチューブが存在することが知られている。らせん度別の合成が可能になれば、CNT の基礎研究、応用研究が格段に進むことが期待されるが、筆者の知る限り、残念ながら、これは達成されていない。直径制御に関わる合成法についての報告は数多く存在するが、合成される CNT の直径分布が大きく、がっかりさせられるものが多い。そのような中で、レーザー蒸発法は得られる SWCNT の直径分布が狭く、また、その平均直径が、反応炉の温度などにより制御可能であることが知られている[1]。SWCNT の物性の直径依存性を調べるには、現段階ではこの方法を用いるのがベストであろう。一方、大量合成法として期待される化学気相蒸着法 (CVD 法) でも、同様な直径制御についての報告があるが、合成される SWCNT の直径分布が広いという欠点があった[2]。しかし、Maruyama ら[3]は炭素源としてフラレン  $C_{60}$  を用いて合成すると、直径分布をきわめて小さく (0.8 – 1.1 nm) できることを見出した。この方法は、収量が小さいといった問題はあるものの、今後の展開が期待される。

チューブ端の構造はらせん度により決定されるので、その制御はやはり難しい。しかし、最近、らせん度分析手法として急速に進展した赤外発光スペクトル分析によると、アルコール CVD 法で比較的低温で合成した SWCNT のらせん度は、アームチェア側に分布する傾向があることが判明した[4]。このような分析技術の進歩は、選択合成技術の進展にも不可欠であ

る。一方、Kusunoki ら[5]は、SiC を熱分解して多層カーボンナノチューブ(MWCNT)を得るという独自の手法を開発した。彼女らは、電子線回折図形を解析し、生成した MWCNT のチューブ端が、選択的にジグザグ構造をとっていることを明らかにした。

### 1.1.3 分離技術

らせん度別の選択合成ができない現状では、バルク試料として得られる CNT は、さまざまな直径をもつ金属チューブ、半導体チューブの混合物である。このような混合物から特定の CNT だけを分離する技術に、最近注目が集まっている (表 1) [6-13]。

Science 誌に Strano ら[11]が報告したジアゾニウム塩の金属ナノチューブへの選択的反応は、先駆的な実験として注目された。筆者は、この反応を追試し、確かに金属ナノチューブへの選択的反応が起こることを確認した (図 1)。ただし、反応した金属ナノチューブと未反応ナノチューブの分離が必ずしも容易でないこと、また、孤立分散させるため収量が高くないという問題がある。2005 年になり、比較的収量が高い金属ナノチューブの分取法、半導体チューブの分取法が相次いで報告された。Maeda ら[12]は、アミンが金属ナノチューブに特異吸着することを利用して金属ナノチューブの濃縮に成功した。半導体ナノチューブを選択的に得る方法は多く提案されているが、金属ナノチューブを分取する方法は少ないため、この Maeda らの手法は重要である。韓国の Lee のグループは、 $\text{NO}_2\text{SbF}_6$ 、 $\text{NO}_2\text{BF}_4$  を用いて半導体ナノチューブを分取する方法を報告した[9]。ニトロイルイオンが金属ナノチューブを選択的に破壊することを利用して、この手法では、反応溶液をろ別するだけであるので、スケールアップが容易である。この報告を受けて、筆者らは、濃硫酸、濃硝酸の混酸でも同様の反応が期待できると考え、さまざまな濃度、反応温度での実験を行い、選択的反応が起こる条件をいくつか見出した。ところが、全く同じ実験を Lee のグループも行っており、一足先に彼らの論文が出た[10]。

### 1.1.4 パターニング技術

CNT を電子デバイスなどへ応用することを考えるとき、CNT を特定の位置に作製し、特定の方向へ配列させることはきわめて重要である。基板の特定の場所に触媒金属を配置し、基板に垂直に CNT を成長させるパターニングは古くから単層、多層を問わず行われてきた。きわめつけは Super-Growth 法の初報として知られる、Hata ら[14]の Science 誌の論文であろう。整然と柱状、シート状に成長した SWCNT の SEM 写真は見事というほかない。これに対して、基板面に平行に特定の向きに CNT を成長させるのは容易ではない。Ago ら[15]は、サファイア基板に鉄微粒子を担持させ、SWCNT の CVD 合成を行った。彼らは、結晶面の特定の方向に SWCNT が配列すること、配列の方向が結晶面により異なることを見出した。SWCNT の成長方向は、サファイア結晶中の Al 原子の擬一次元列と関係しているのではないかと議論されている。

### 1.1.5 おわりに

きわめて人工的な手法により作製されてきた CNT であるが、最近、くすのきを炭素源として用いたり、天然鉱物を触媒として利用する（図 2）など自然との関わりの深い研究も見られるようになってきた[16, 17]。CNT の研究においても、生物や自然から学ぶべきことは少なくないはずだと思う。

表 1. 種々の分離技術

	選択反応、分離技術	備考
Zheng [6]	DNA wrapping + anion exchange chromatography	金属チューブおよび直径別半導体チューブの分離
Chen [7]	Br adsorption	金属ナノチューブの濃縮
Krupke [8]	alternating current dielectrophoresis	金属ナノチューブの電着
An [9]	$\text{NO}_2\text{SbF}_6, \text{NO}_2\text{BF}_4$	金属ナノチューブの破壊
Yang [10]	$\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$	金属ナノチューブの破壊
Strano [11]	diazonium salt	金属ナノチューブへの選択反応
Maeda [12]	amin + centrifugation	金属ナノチューブの濃縮
Yudasaka [13]	light-assisted oxidative etching	特定の半導体チューブの選択酸化

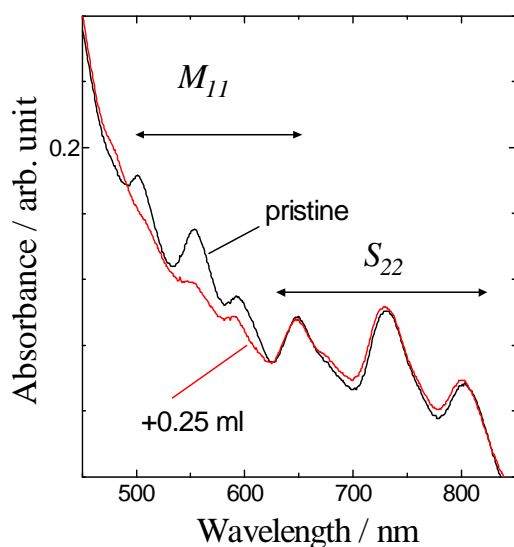


図 1. ジアゾニウム塩との反応による SWCNT の UV-Vis スペクトルの変化。M<sub>11</sub>, S<sub>22</sub>はそれぞれ、金属、半導体チューブの吸収

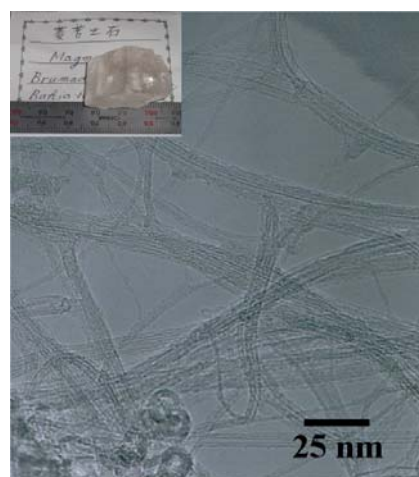


図 2. 天然鉱物マグネサイト（左上）上に生成した SWCNT の TEM 像

## 参考文献

- [1] H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, Y. Ohtsuka, R. Sen, S. Suzuki, Y. Achiba, *Carbon*, **38**, 1691, (2000).
- [2] A. Okamoto, H. Shinohara, *Carbon*, **43**, 431, (2005).
- [3] S. Maruyama, Y. Miyauchi, T. Edamura, Y. Igarashi, S. Chihashi, Y. Murakami, *Chem. Phys. Lett.*, **375**, 553, (2003).
- [4] 齊藤理一郎、篠原久典、「カーボンナノチューブの基礎と応用」培風館、(2004).
- [5] M. Kusunoki, T. Suzuki, C. Honjo, T. Hirayama, N. Shibata, *Chem. Phys. Lett.*, **366**, 458, (2002).
- [6] M. Zhen, A. Jagota, M.S. Strano, A.P. Santos, P. Barone, S. Grace Chou, B. A. Diner, M.S. Dresselhaus, R.S. Mclean, G. Bibiana Onoa, G.G. Samsonidze, E.D. Semke, M. Usrey, D.J. Walls, *Science*, **302**, 1545, (2003).
- [7] Z. Chen, X. Du, M. Du, C. D. Rancken, H. Cheng, A.G. Rinzler, *Nano Lett.*, **3**, 1245, (2003).
- [8] R. Krupke, F. Hennrich, H. von Lohneysen, M. Kappes, *Science*, **301**, 344, (2003).
- [9] K. H. An, J. S. Park, C. Yang, S. Y. Jeong, S. C. Lim, C. Kang, J. S.on, M. S. Jeong, Y. H. Lee, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 5196, (2005).
- [10] C. Yang, J. S. Park, K. H. An, S. C. Lim, K. Seo, B. Kim, K. A. Park, S. Han, C. Y. Park, Y. H. Lee, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 19242, (2005).
- [11] M. S. Strano, C. A. Dyke, M. L. Usrey, J. M. Tour, R. E. Smalley, *Science*, **301**, 1519, (2003).
- [12] Y. Maeda, S. Kimura, M. Kanda, Y. Hirashima, T. Hasegawa, T. Wakahara, Y. Lian, T. Nakahodo, T. Tsuchiya, T. Akasaka, J. Lu, X. Zhang, Z. Gao, Y. Yu, S. Nagase, S. Kazaoui, N. Minami, T. Shimizu, H. Tokumoto, R. Saito, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 10287, (2005).
- [13] M. Yudasaka, M. Zhang, S. Iijima, *Chem. Phys. Lett.*, **374**, 132, (2003).
- [14] K. Hata, D. N. Futaba, K. Mizuno, T. Namai, M. Yumura, S. Iijima, *Science*, **306**, 1362, (2004).
- [15] H. Ago, K. Nakamura, K. Ikeda, N. Uehara, N. Ishigami, M. Tsuji, *Chem. Phys. Lett.*, **408**, 433, (2005).
- [16] M. Kumar, Y. Ando, *Carbon*, **43**, 533, (2005).
- [17] S. Kawasaki, M. Shinoda, T. Shimada, F. Okino, H. Touhara, in preparation.