

高導電性カーボンナノチューブ

金属カーボンナノチューブを簡単に80%まで濃縮

単層カーボンナノチューブを過酸化水素水の中で加熱するだけで、半導体ナノチューブを優先して燃焼して除去し、金属ナノチューブを濃縮することに成功した。この反応は、過酸化水素による電子移動で半導体ナノチューブの化学反応性が高められたためと考えられる。この技術により、今後ナノチューブの電極材料への応用が加速されるものと期待される。

Enrichment of metallic single-wall carbon nanotubes (SWCNTs) has been achieved by selective oxidation of semiconducting SWCNTs simply by heating in hydrogen peroxide. This reaction is probably caused by a higher chemical reactivity of semiconducting SWCNTs induced by a charge transfer to hydrogen peroxide. This reaction could be applied to more precise selection that is crucial to transparent electrodes and other electronic devices in near future.

金属カーボンナノチューブと半導体カーボンナノチューブの分離精製

カーボンナノチューブ(carbon nanotube: CNT)は、構造(炭素6員環ネットワークの巻き方)によってその性質が金属になるか、半導体になるか変化するという非常に面白い特性を持つ。それらの構造の違いはわずかであるため、実際に合成されるCNTは、金属CNTと半導体CNTの混合物になっており、そのうち金属CNTの含有率は約33%となっている(図1)。

科学的には面白いのだが、応用上は、これは深刻な問題となる。例えば、金属CNTのもつ高い導電性を利用する場合、67%近く含まれる導電性の低い半導体CNTの存在は全体の導電性を著しく低下させてしまう。逆に、半導体CNTをトランジスタとして利用する際には、金属CNTはon/off比を大きく劣化させる原因となる。そのため、CNT本来の優れた特性を引き出すには、金属CNTと半導体CNTとの分離は不可欠であり、現在、重要な研究課

片浦 弘道 かたうら ひろみち
h-kataura@aist.go.jp
ナノテクノロジー研究部門
自己組織エレクトロニクスグループ
研究グループ長
(つくばセンター)

カルコゲナイド系非晶質半導体、近藤合金、高温超伝導体、フラーレンの合成と物性研究を経て、1996年からレーザー蒸発法による単層カーボンナノチューブの合成をスタート。ナノチューブの直径制御、分子内包、生成機構の解明、一次元系物性物理の研究を行ってきた。2004年に産総研に入所。ナノチューブの金属・半導体分離精製、層数制御、集合状態制御の研究を行っており、非線形光学素子や透明導電性薄膜への応用を目指している。今後、ナノチューブ回路の自己集積化に取り組む。

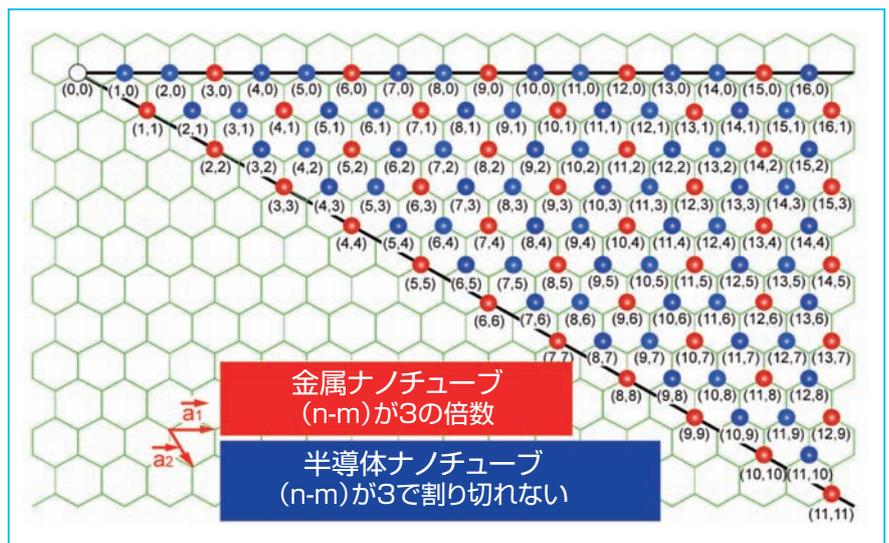


図1 単層カーボンナノチューブ (SWCNT) の構造による金属、半導体の変化
図中 (n,m) は構造の指標を表す。白丸と赤丸が重なるようにシートを丸めると金属 SWCNT、白丸と青丸が重なるようにシートを丸めると半導体 SWCNT となる。合成直後の SWCNT 試料は、金属 SWCNT と半導体 SWCNT の混合物であり、全体の 1/3 が金属となる。

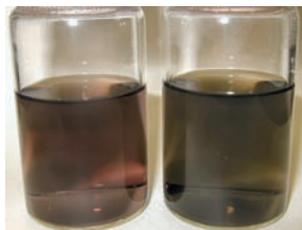


図2 水中に分散したSWCNTの写真
右：処理前のSWCNT。
左：金属SWCNTを50%程度まで濃縮した試料。金属SWCNT固有の赤色が観測される。

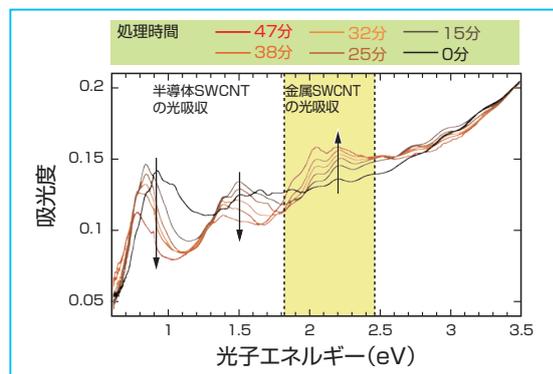


図3 過酸化水素水での処理時間によるSWCNT薄膜の吸収スペクトルの変化
処理が進むにしたがって、半導体SWCNTに対し金属SWCNTの比率が増すのがわかる。

題の一つとなっている。

金属CNTと半導体CNTの間で、構造や磁性にはほとんど差がないため、他の物性の違いを利用して分離する必要がある。一般に、自由電子を持つ金属の方が半導体に比べ化学反応性が高い。これまでは、この性質の違いを利用して、金属CNT・半導体CNTの分離が行われてきた。しかし、1次元金属である金属CNTの電子状態密度は低いため、反応性の違いもわずかであり、有意な分離するには複雑な行程の化学処理が必要であった。

簡単な処理で高い金属濃縮を実現

今回われわれが開発した手法は、過酸化水素水の中で90℃程度まで加熱するだけという、きわめて簡便な手法である。原料物質としては、HiPcoという市販の高純度単層カーボンナノチューブ (single-wall carbon nanotube: SWCNT) を用いた。試料に含まれる鉄触媒の微粒子を重量比で4%程度まで除去した後、濃度30%の過酸化水素水中に分散し、90℃で47分間保持した。残った試料の光吸収スペクトルから金属SWCNTと半導

体SWCNTの比率の変化を調べたところ、開始時には33%程度であった金属の成分が処理後には80%程度まで濃縮されていることが明らかになった (図3)。

反応時間を変えて測定を行った結果、半導体SWCNTは酸化により毎分10%減少しているのに対し、金属SWCNTは毎分7%しか減少していないことがわかった。この酸化速度の差が、結果的に金属SWCNTの濃縮を引き起こしている (図4)。また、金属SWCNTを60%まで濃縮した薄膜を作り、導電性を調べたところ、未処理SWCNTの薄膜に比べて電気抵抗が半分以下になっており、金属SWCNTの濃縮による導電性の向上が確認された。

反応原理解明と今後の展開

一般に金属CNTの方が半導体CNTよりも反応性が高いのに対し、今回の結果はそれと逆の傾向を示している。この反応性の逆転は、過酸化水素がSWCNTの電子構造を変化させたことによる。つまり、SWCNTから過酸

化水素への電子の移動により、半導体SWCNTが金属CNTより状態密度の高い金属に変化し、その結果、反応性が高まったと考えられる。ここで観測された反応性の劇的な変化はきわめて重要で、化学ドーピングによって電子状態を変えるとSWCNTの化学反応性を制御できることを示唆している。今後、この反応原理を応用すれば、さらに効率よく高度な分離精製が可能になり、導電性薄膜や電子デバイスへの応用が加速するものと期待される。

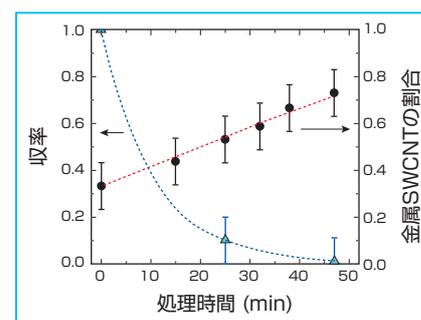


図4 処理時間に依存する収率と金属SWCNTの混合比
●：金属SWCNTの割合
△：収率

関連情報：

- 共同研究者：宮田耕充（首都大学東京：技術研修員）
- 本研究は NEDO 技術開発機構の産業技術研究助成事業の補助金を受けて行われた。
- 投稿論文：Y. Miyata, Y. Maniwa, H. Kataura: J. Phys. Chem. B. vol. 110, p.25-29. (2006)