

# 虹色の炭 カーボンナノチューブ

片浦 弘道

独立行政法人  
産業技術総合研究所  
ナノテクノロジー研究部門



NATIONAL INSTITUTE OF  
ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY (AIST)

# 第一部

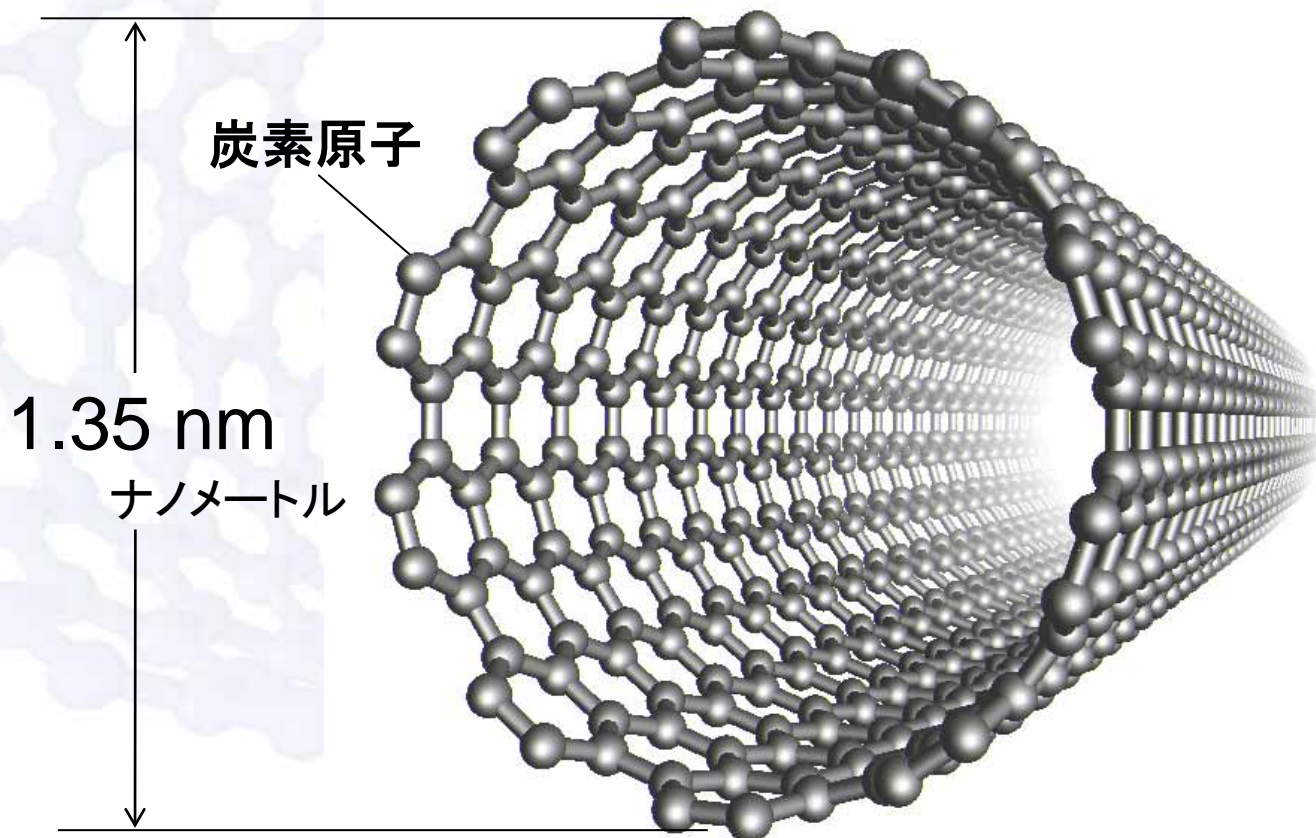
## ● ナノチューブの基礎

代表的ナノ材料

(10,10)型

単層カーボンナノチューブ

1 ナノメートル  
 $= 10^{-6} \text{ mm}$   
 $= \frac{1}{1,000,000} \text{ mm}$



# カーボンナノチューブの発見

**飯島澄男**

名城大学教授

NEC喧幽性莠悸約笨

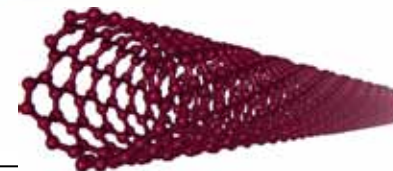
産総研ナノチューブ応用研究センター長

1991年：名城大学安藤研究室

- フラーレン $C_{60}$ を作製中
- 飯島先生が訪れ、電極に堆積したふわふわの物質を持ち帰り、電子顕微鏡観察
- 多層カーボンナノチューブの発見！

1993年：NEC

- アーク放電の煤の中から単層カーボンナノチューブを発見



# 産総研におけるナノチューブ研究

## ナノチューブ応用研究センター

- SWCNTの合成（スーパーグローブ、E-DIPS）
- SWCNTの応用：強化繊維、MEMS、導電膜

## ナノテクノロジー研究部門

- SWCNTの分離精製
- SWCNTの薄膜デバイス

SWCNT: Single-Wall Carbon NanoTube  
単層カーボンナノチューブ

# SWCNTの作り方

レシピ1

～初期の合成法(炭が原料)～

1. アーク放電法(炭素を電気で蒸発)
2. レーザー蒸発法(炭素をレーザーで蒸発)



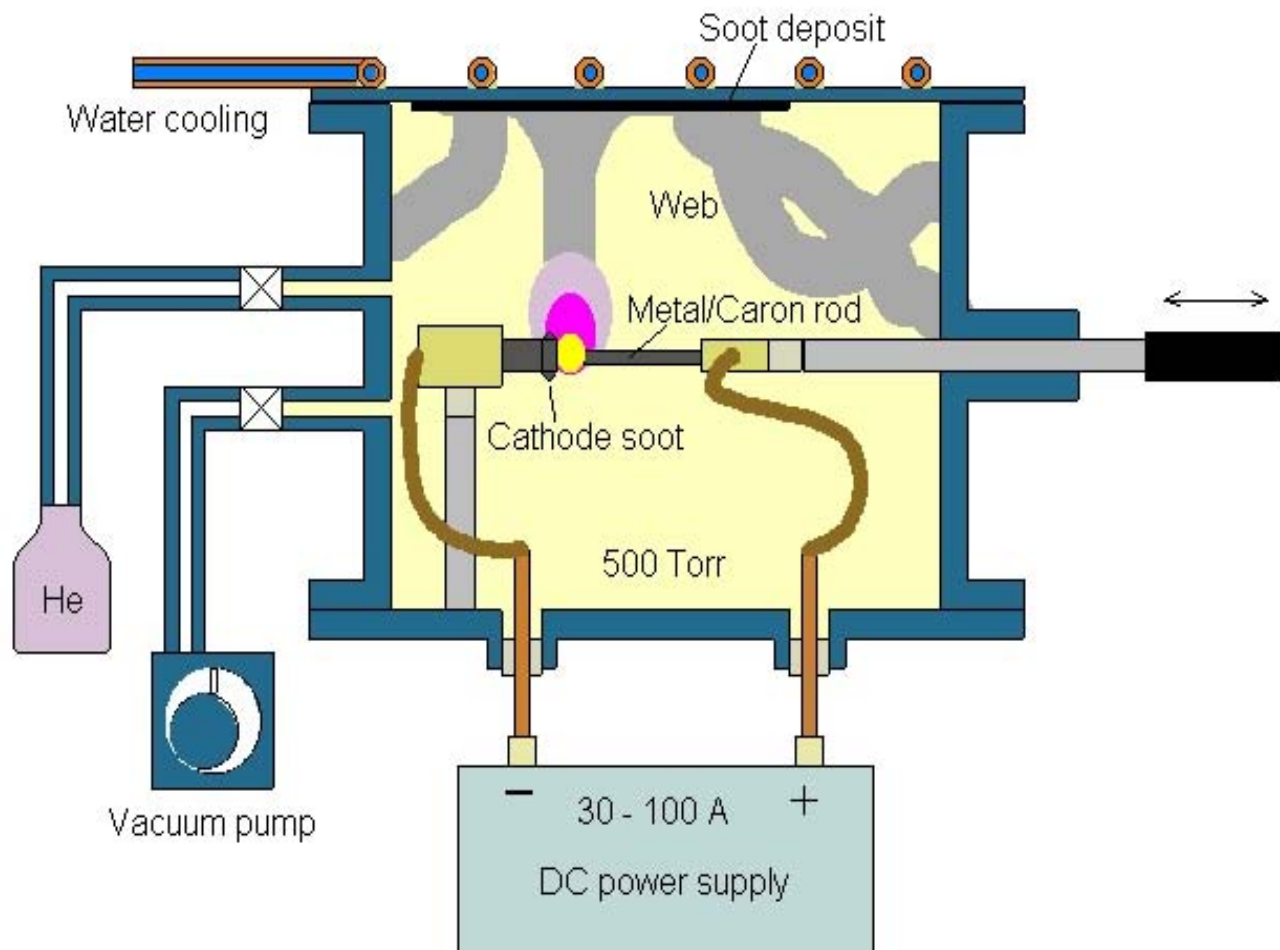
レシピ2

～最近の合成法(炭化水素が原料)～

3. 化学気相成長法(炭化水素を分解して炭素)  
(CVD法)

# アーク放電法によるSWCNT合成

Synthesis of SWNTs by Electric Arc



触媒(単層)

NiY(4.2-1 at.%)

RhPt (1-1 at.%)

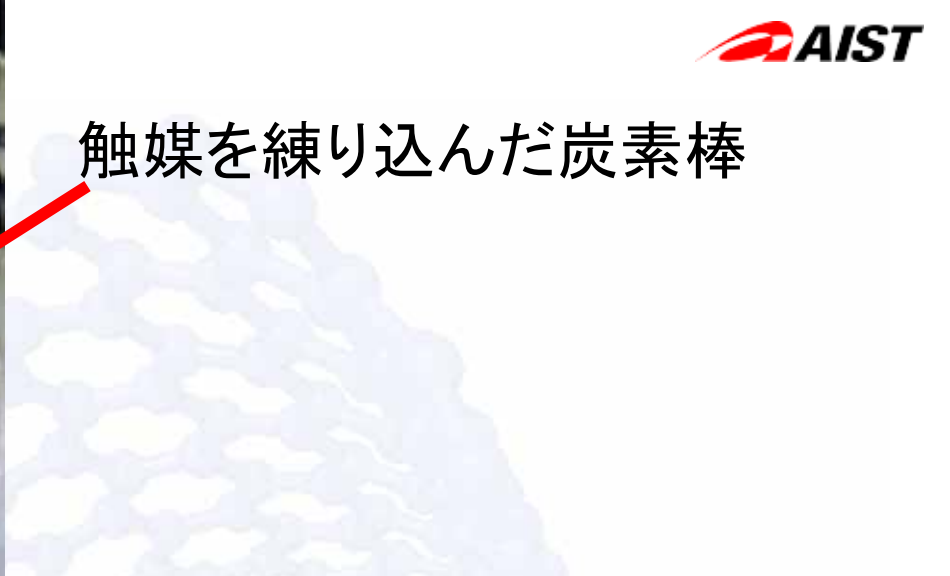
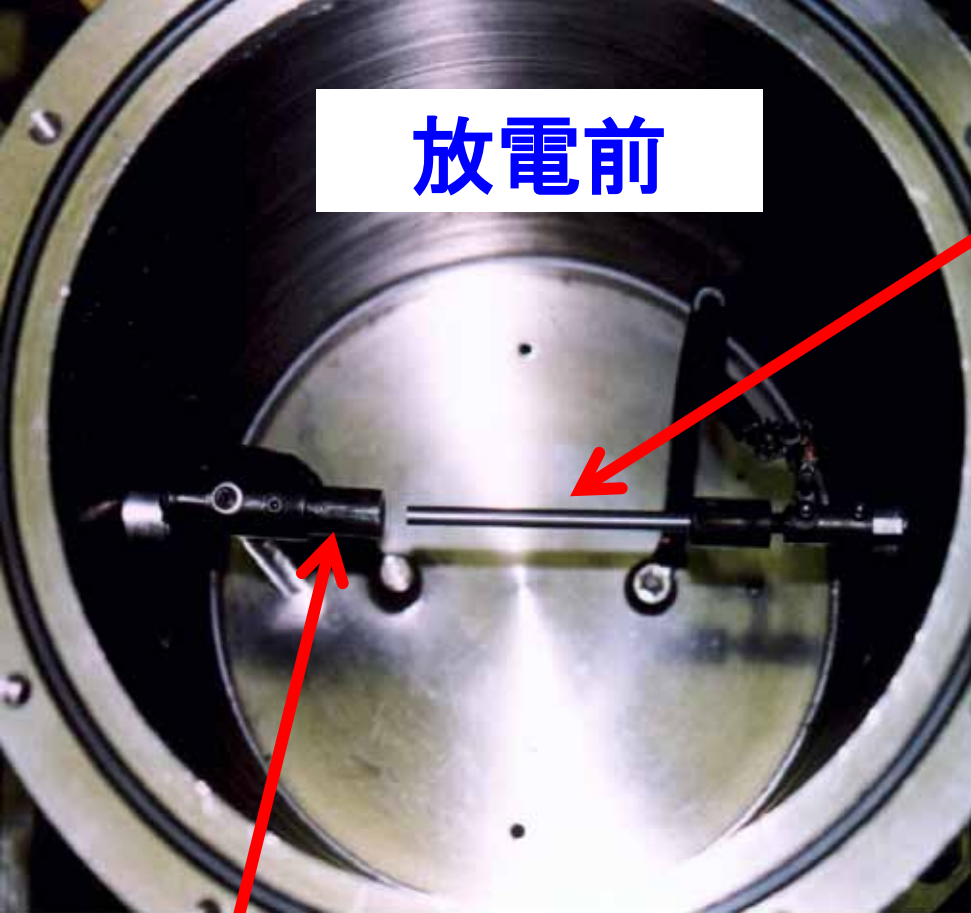
S

触媒無しで多層  
(陰極)

He ガス圧で直径  
制御

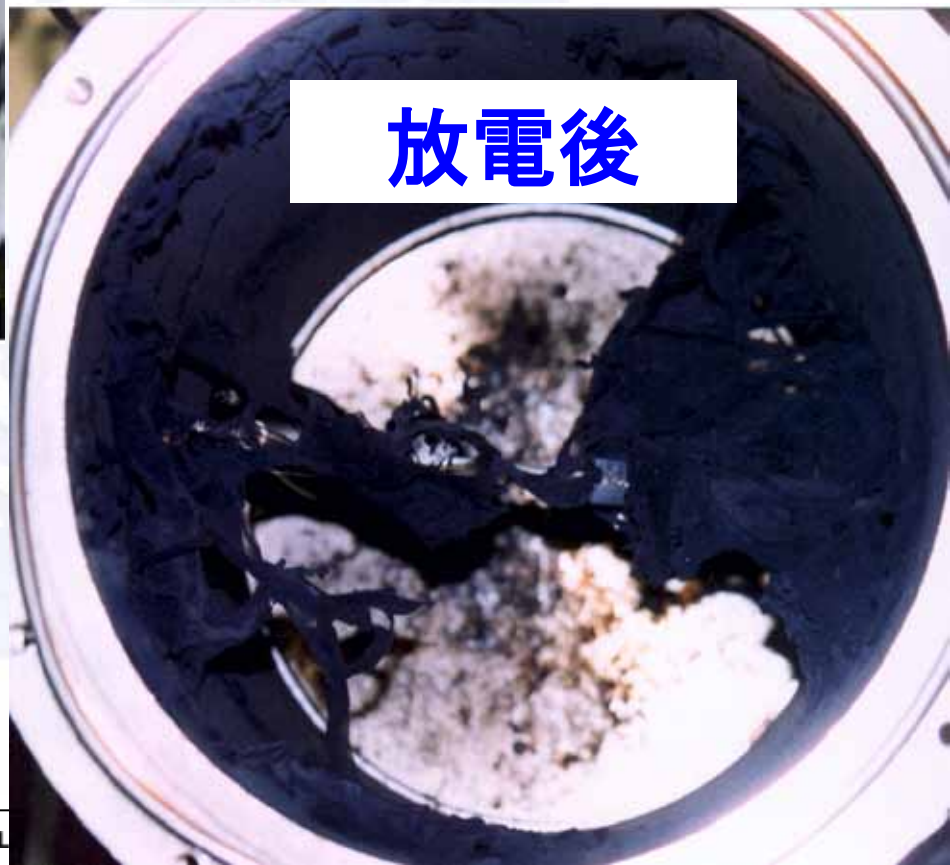
放電前

触媒を練り込んだ炭素棒



炭素電極(一)

放電後

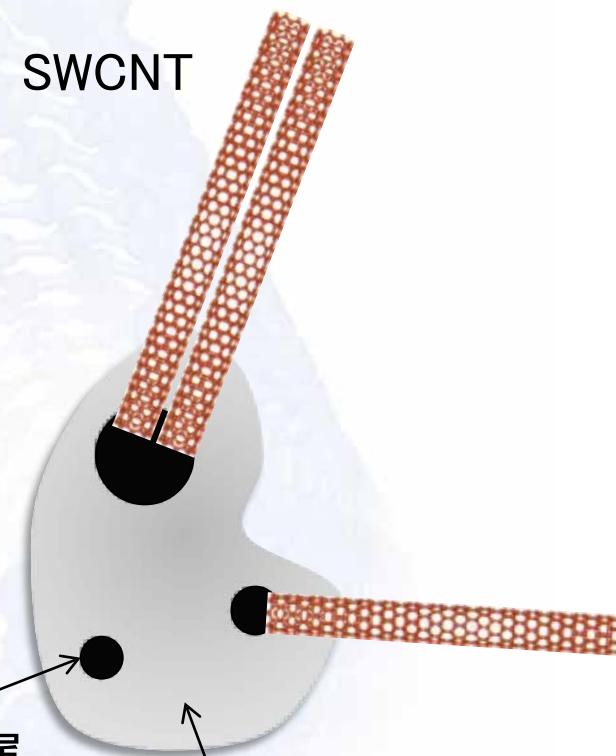
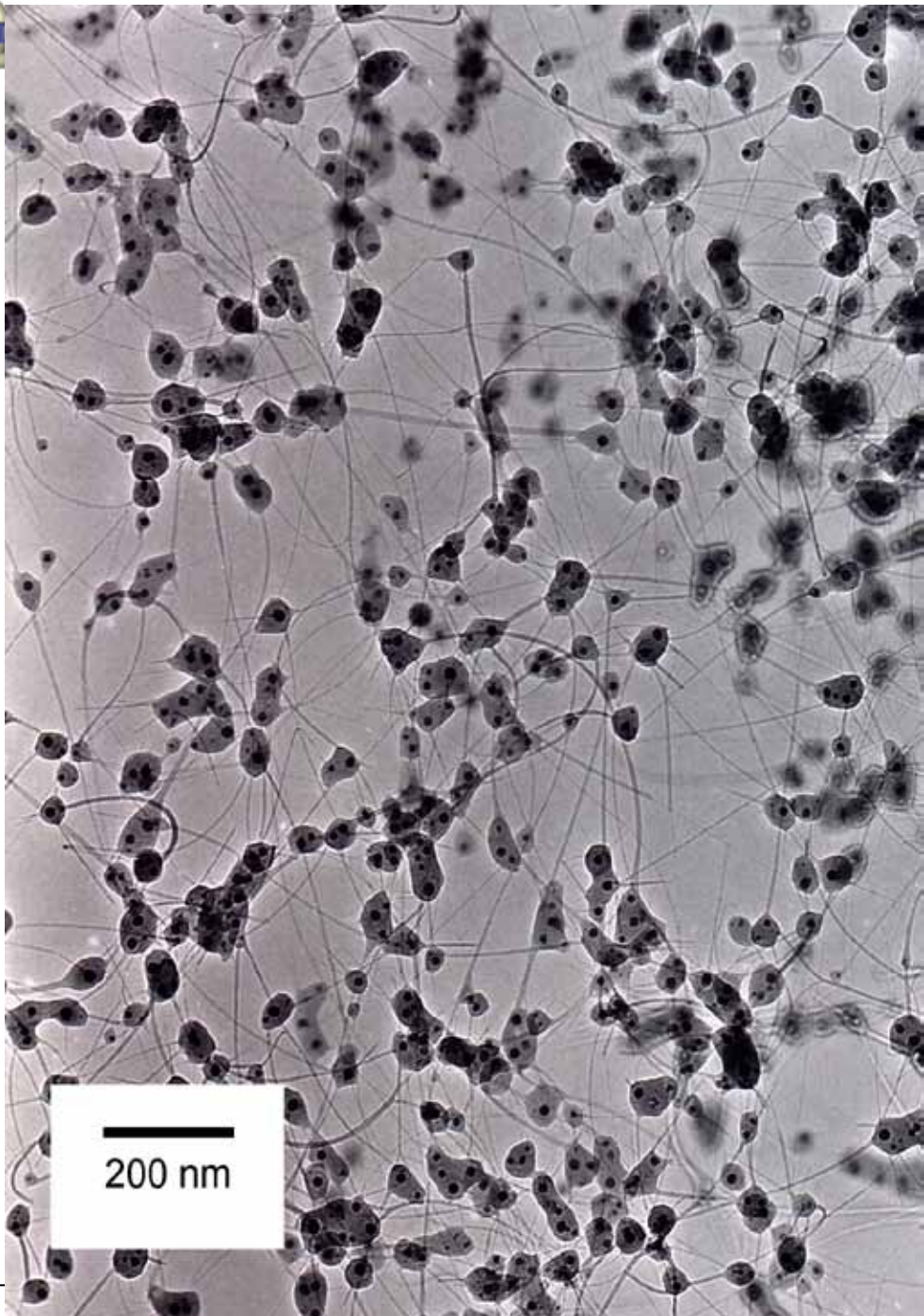






# TEM

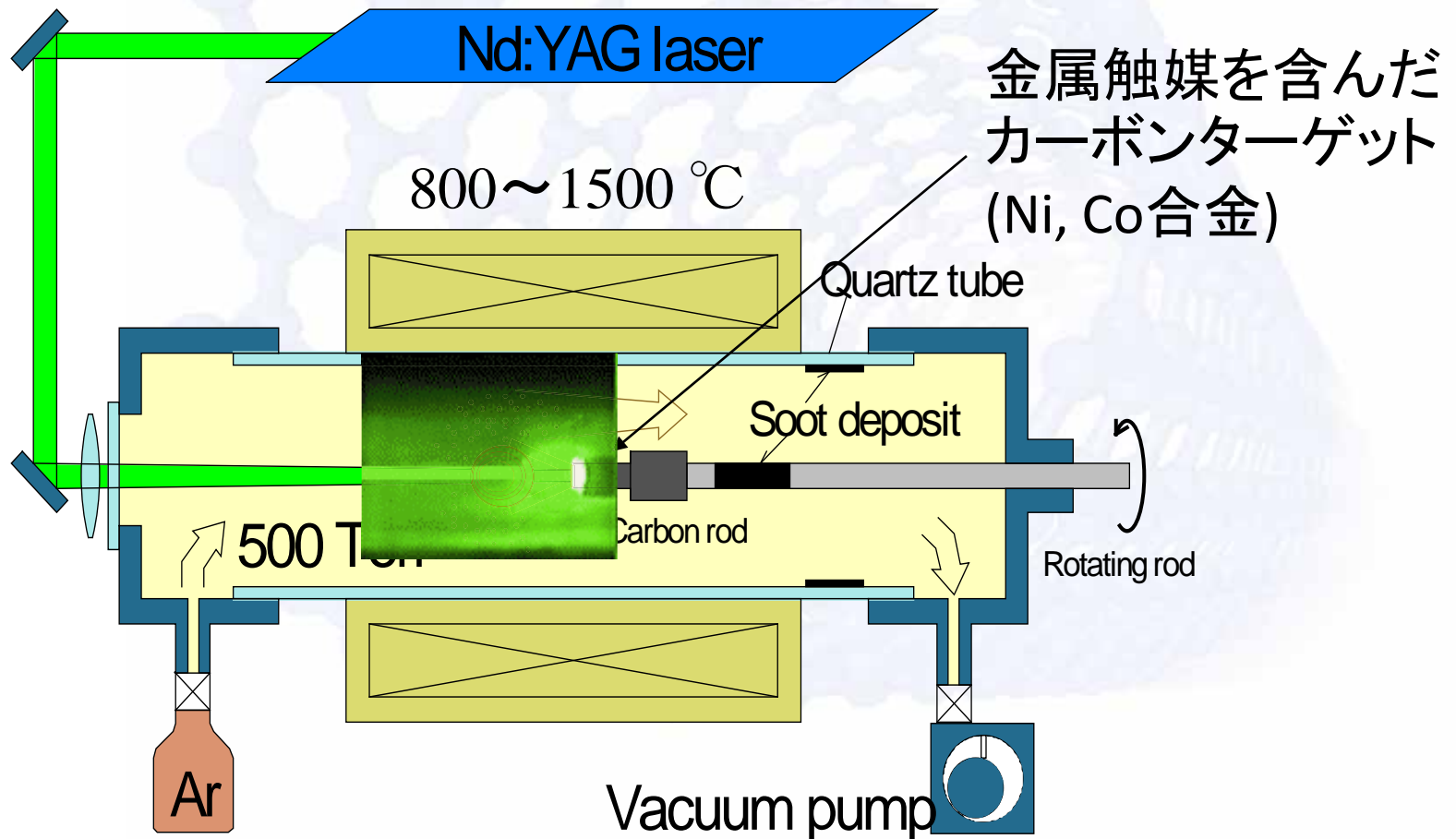
ススを原料にしてSWCNTが成長



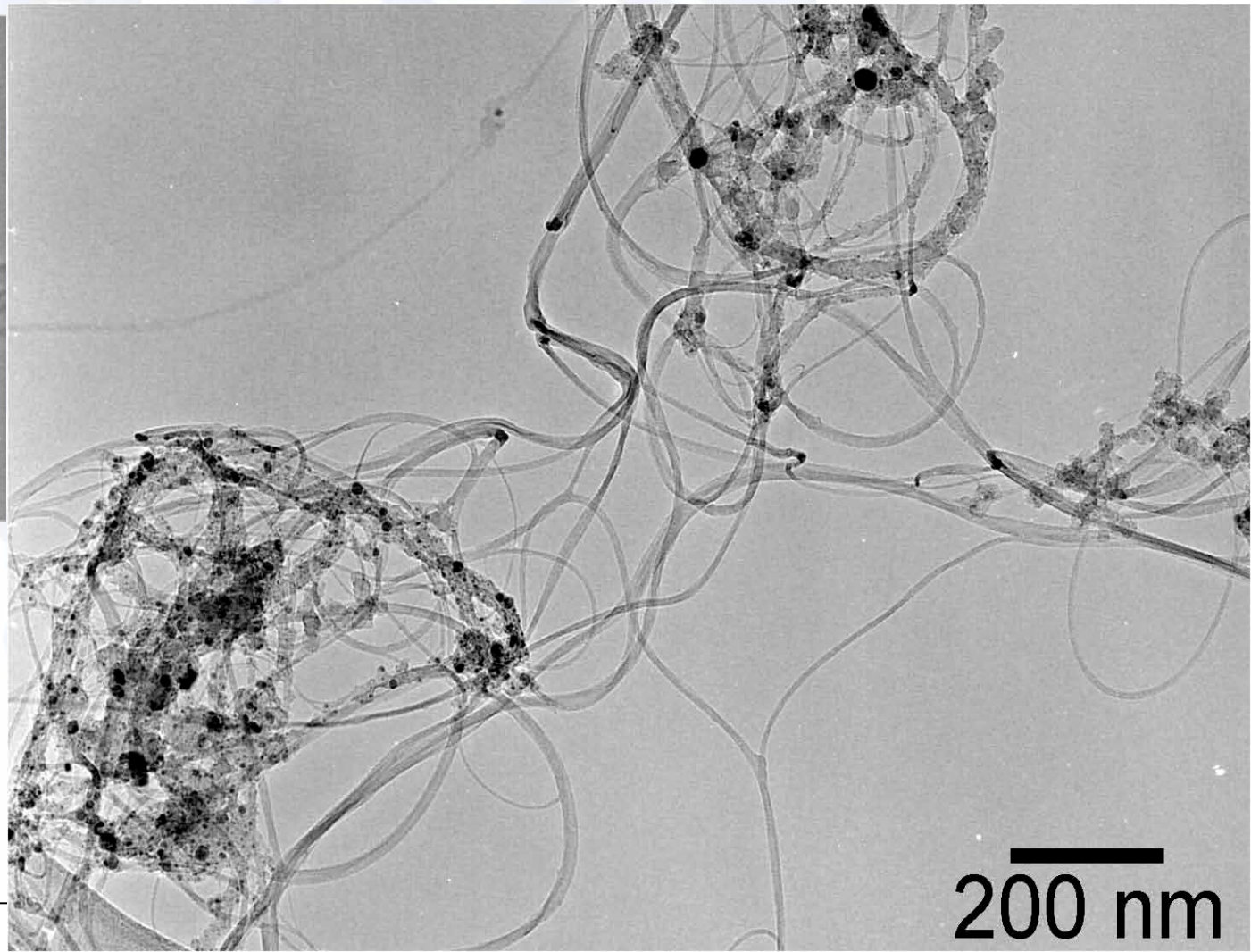
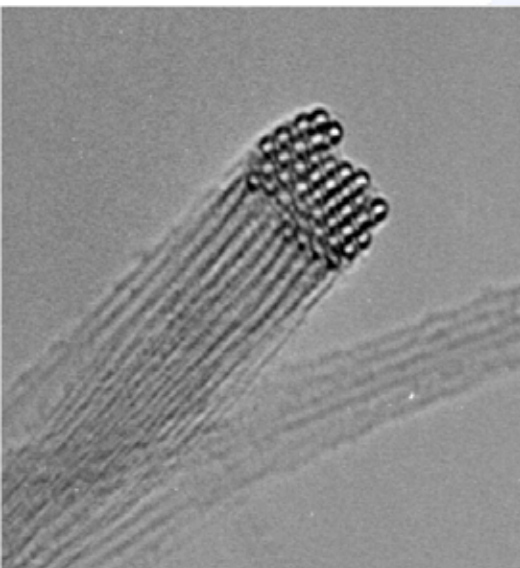
触媒金属  
微粒子

無定型炭素(スス)

# レーザー蒸発法の模式図



# レーザー法CNTのTEM写真

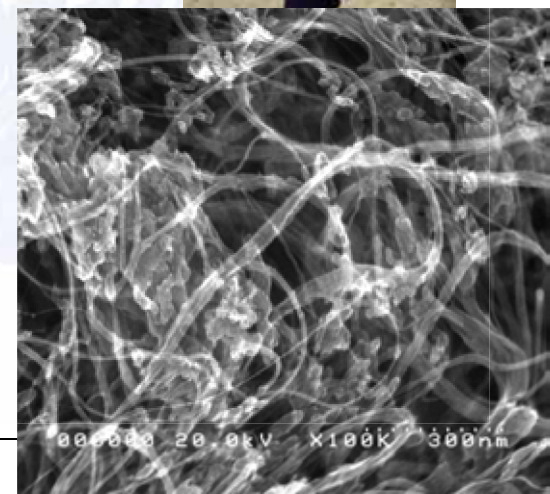
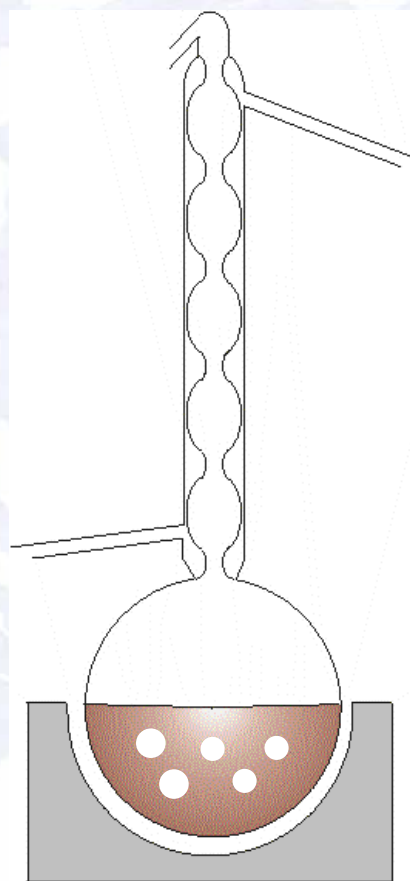


# 精製

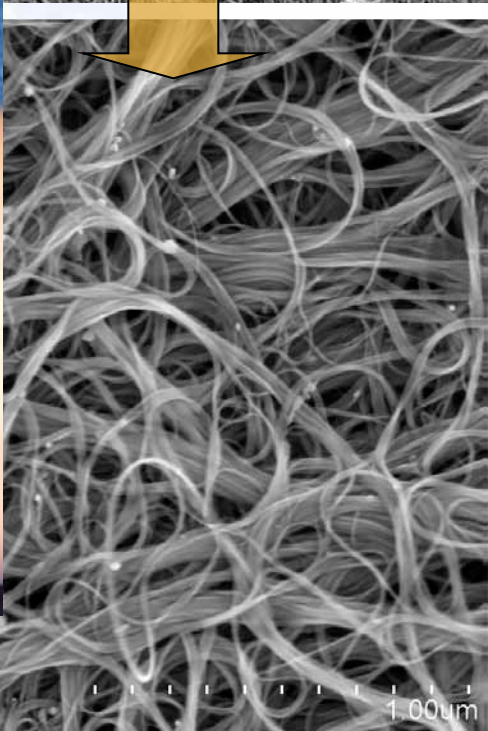
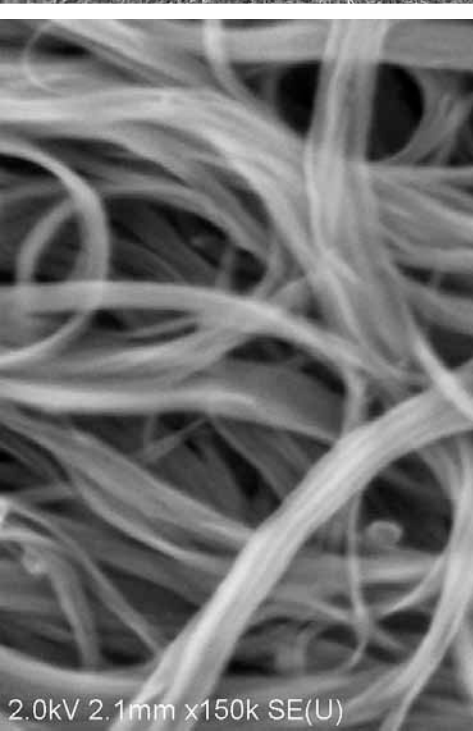
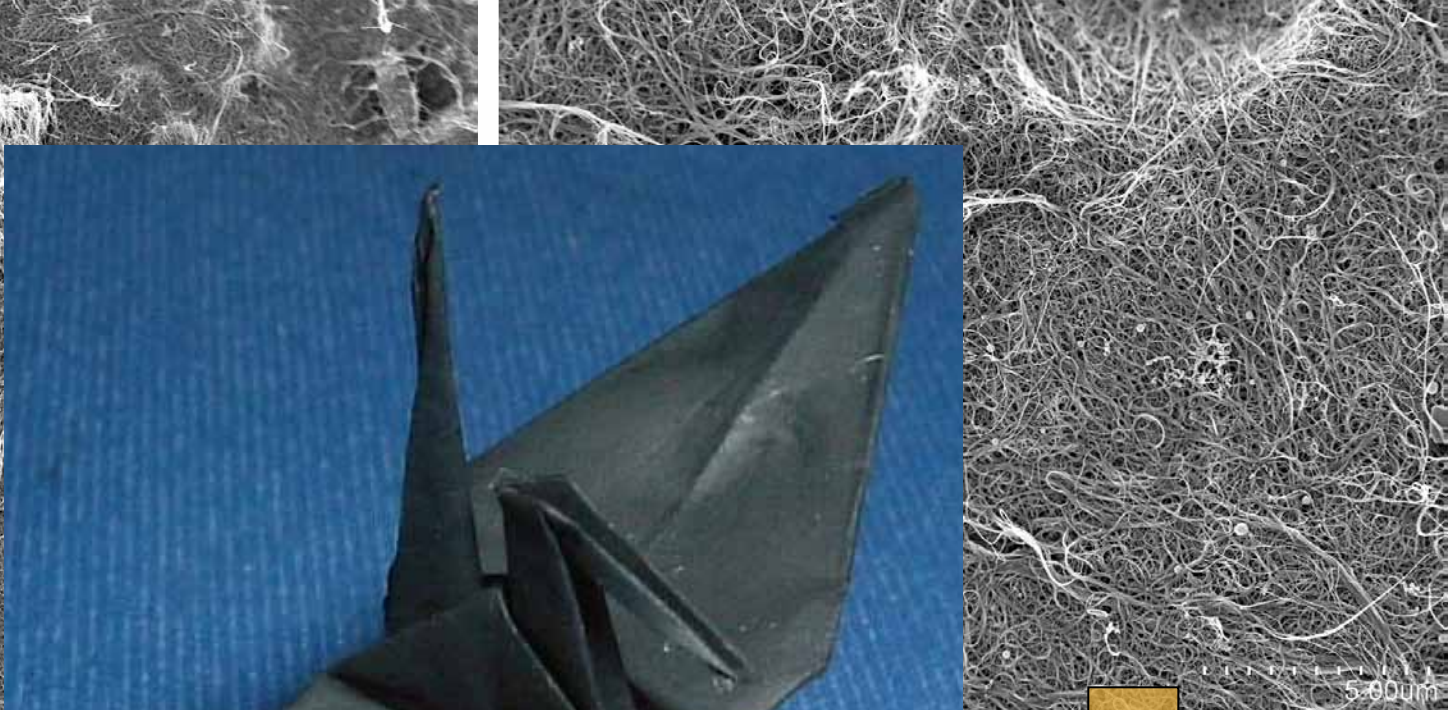
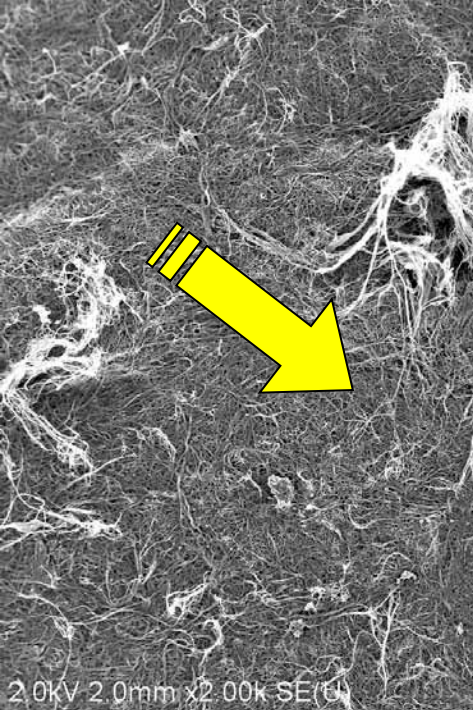
できたてSWCNT

せっかく作ったのに、燃やす。

過酸化水素水(オキシドール)  
で煮る



高純度SWCNTペーパー



# 化学気相成長法 (CVD法)

炭化水素

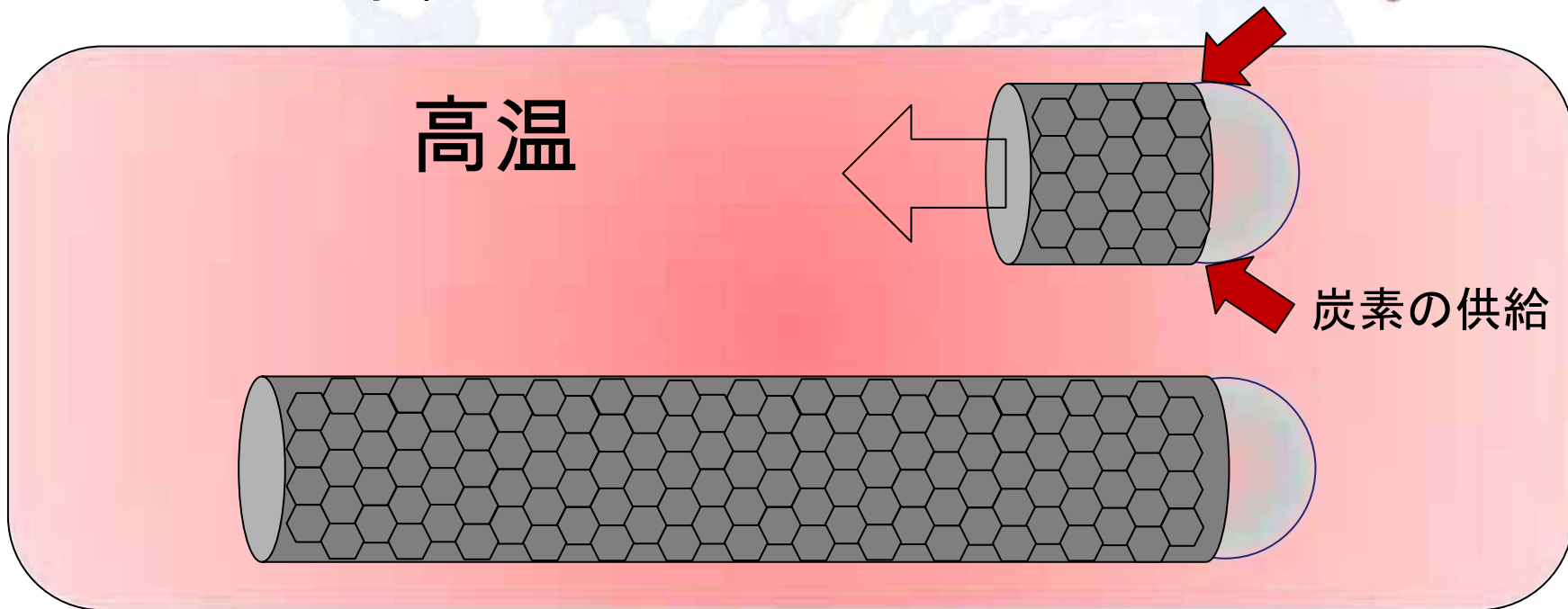
エタノール

酸素

炭素

水素

触媒金属粒子



# さまざまなCVD法

## 機材上固定触媒

直径制御  
位置制御  
配向制御

基板上

スーパーグローース

固定微粒子上

アルコールCVD

浮遊微粒子上



CoMoCAT

## ガス中浮遊触媒

連続運転  
大量合成

COガス+鉄粒子



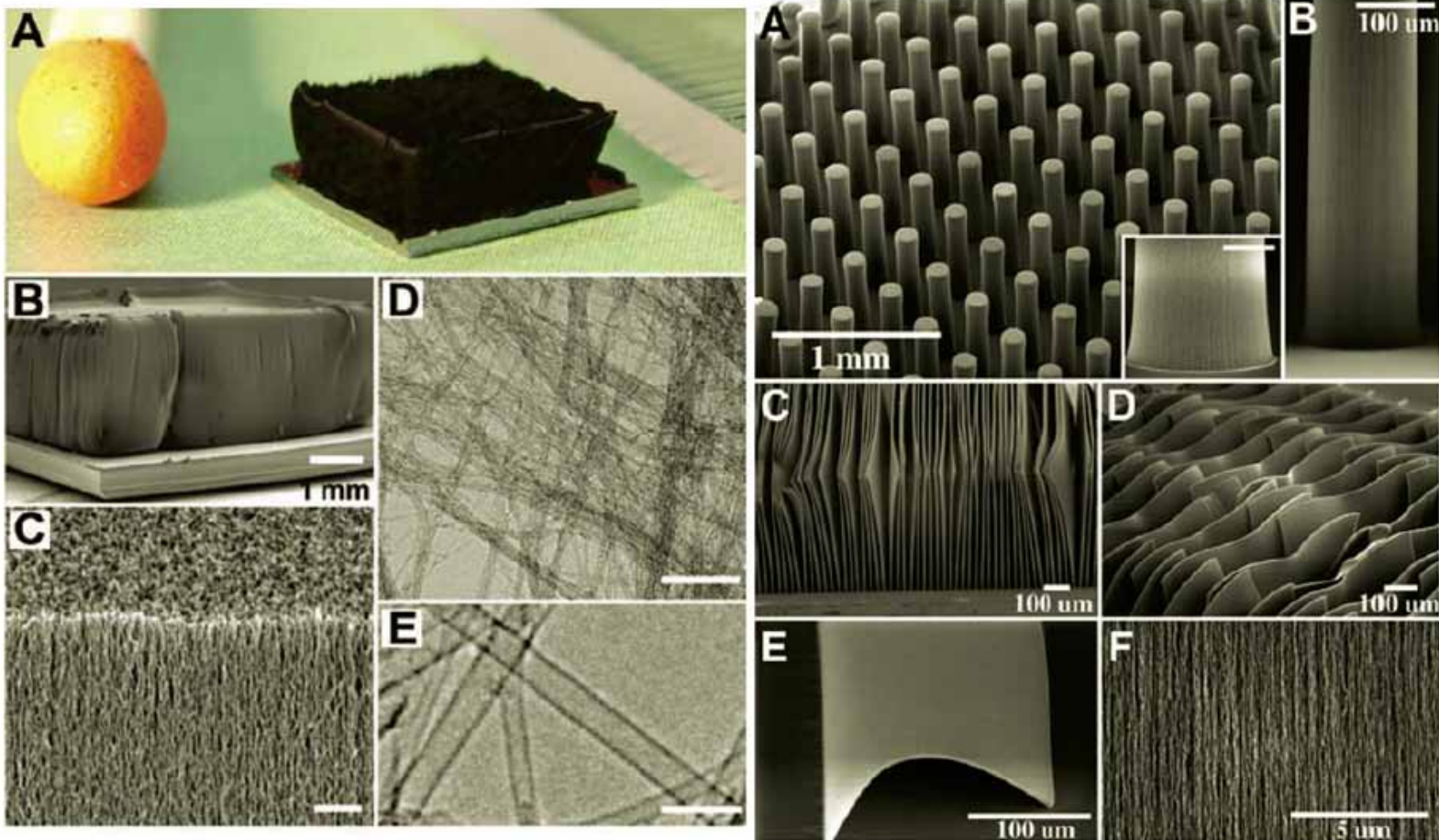
HiPco

エチレン+鉄粒子

DIPS

# スーパーグローース (AIST)

- わずかな水を加える事により、触媒を活性化

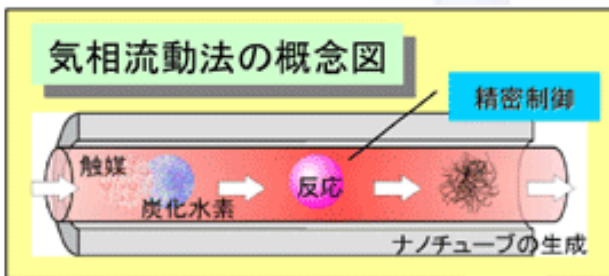




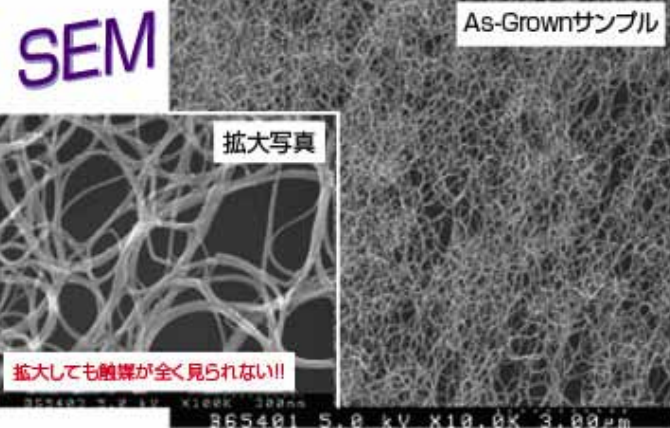
# E-DIPS: 改良直噴型合成法

- DIPS: Direct Injection Pyrolytic Synthesis

新規最適プロセス条件の発見  
 ——気相流動法における究極的な触媒利用効率達成

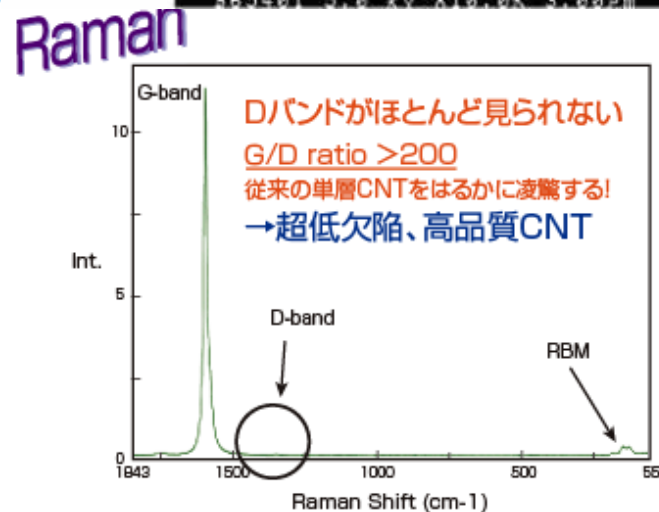


高品質のSWCNTを  
 連続合成



日本発の世界に誇れる  
 ナノテク技術の最先端

**NEDO実験炉**  
 (日機装(株)社内)



# ナノチューブクイズ 1



1本で1gのナノチューブの長さは何くらい？

1. 茨城県の南北の長さ(100km)
2. 北海道から九州まで(2,000km)
3. 地球1週分(40,000km)
4. 地球から太陽まで(1.5億km)

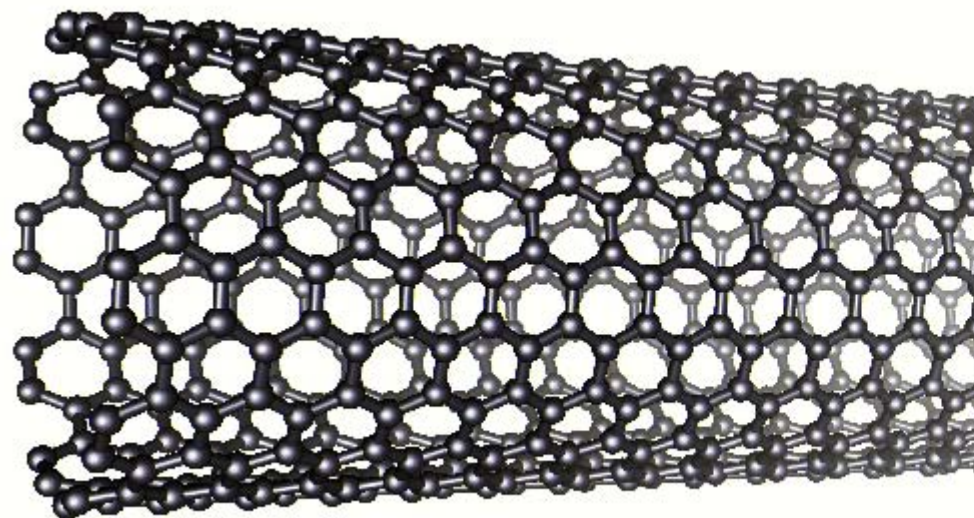
1g ~ 1円玉(アルミニウム)1個の重さ



# 答え

## 4. 地球から太陽まで

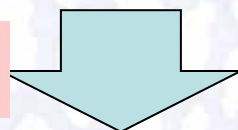
- 炭素原子40個で1周
- (長さ: 0.14nm)
- 1gの炭素の原子数は
- $= 5 \times 10^{22}$ 個
- 長さ  $= 5 \times 10^{22} / 40 \times 0.14 \times 10^{-9}$  (m)
- $= 0.0175 \times 10^{13}$  (m)
- $= 175,000,000$  (km)  $= 1.75$ 億km



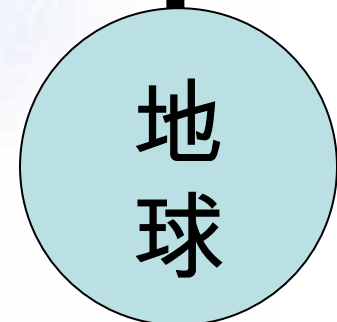
# スペースエレベータ

- 地上から静止衛星軌道（高度36,000km）までつないだエレベータ
- 静止軌道上の駅から地上までレールを垂らす。

まず、自重で切れない素材！



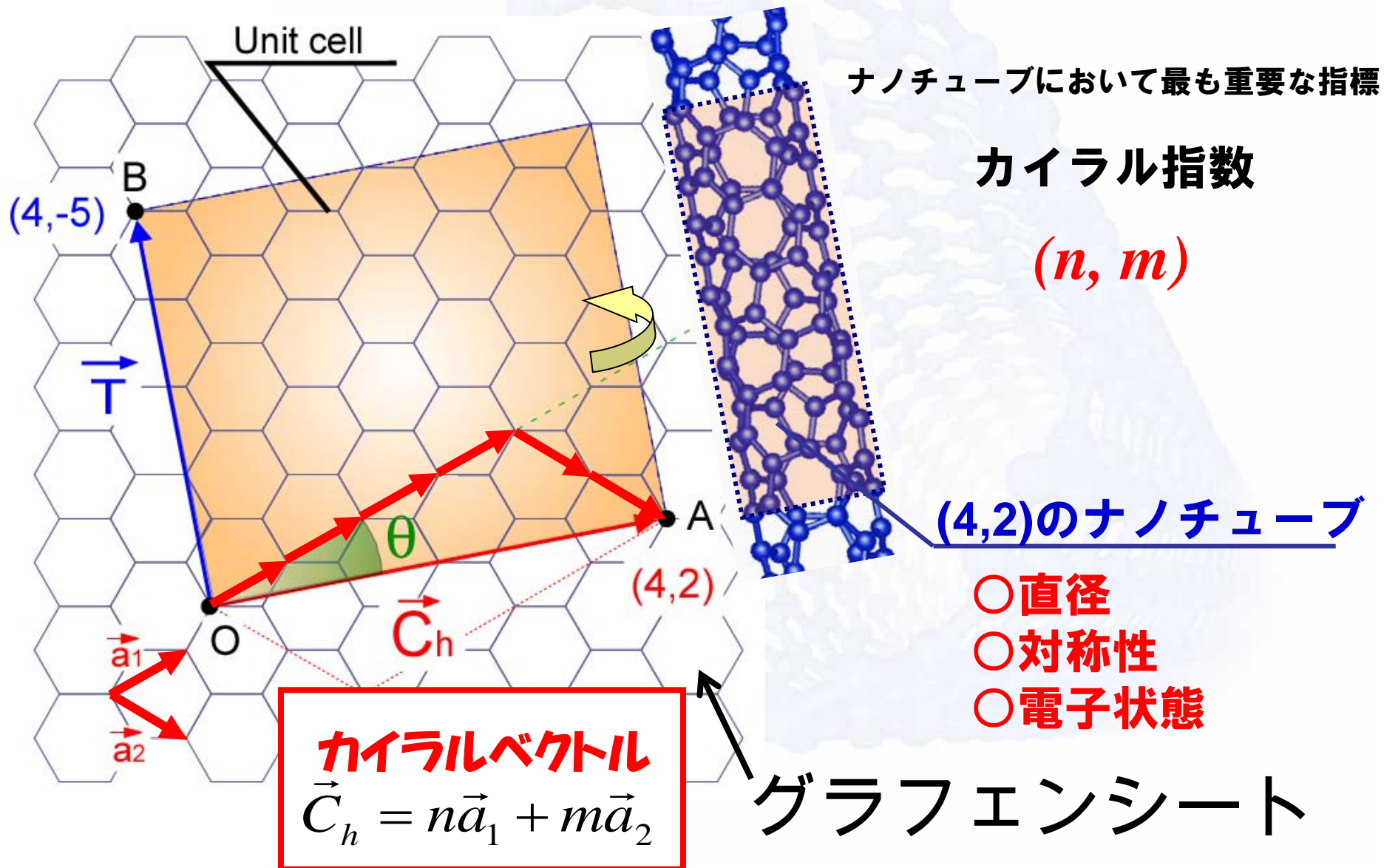
- 鋼鉄ワイヤー：25kmで破断
- ケブラー：400kmで破断
- SWCNT：2500 kmで破断



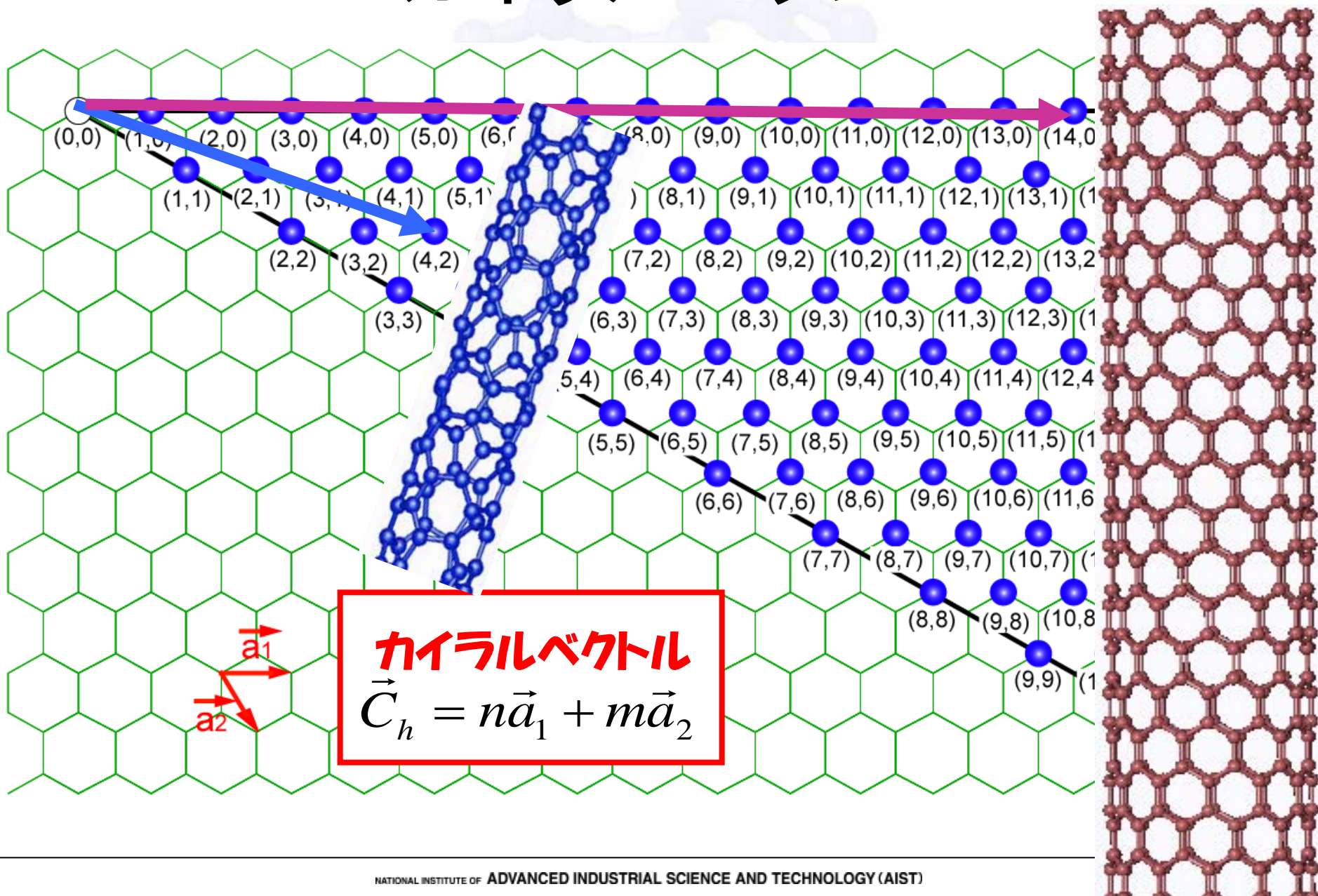
# 第二部

- 金属型、半導体型って？
- 虹色の謎

# SWCNTの構造の定義(名付け)



# カイラルマップ



# ナノチューブクイズ

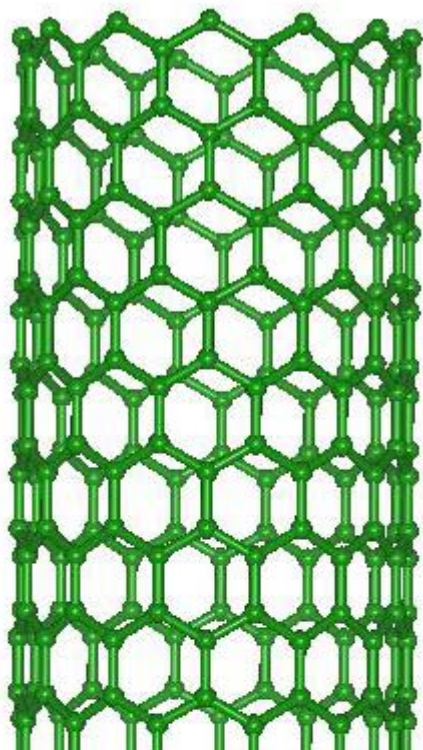


次の形のSWCNTは何型と呼ばれているでしょうか？

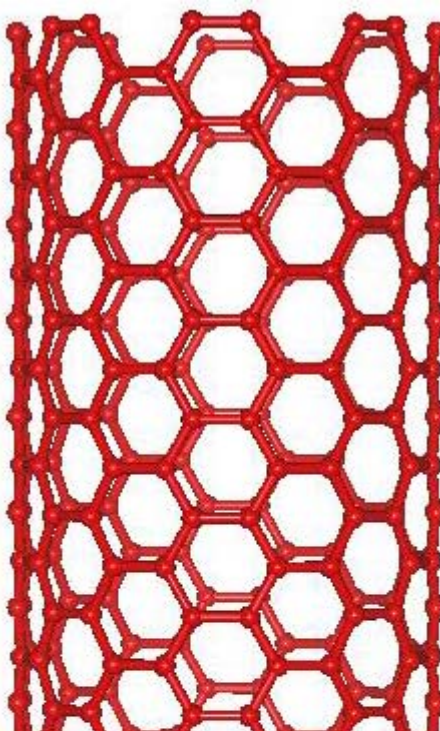
ジグザグ型

アームチェアー型

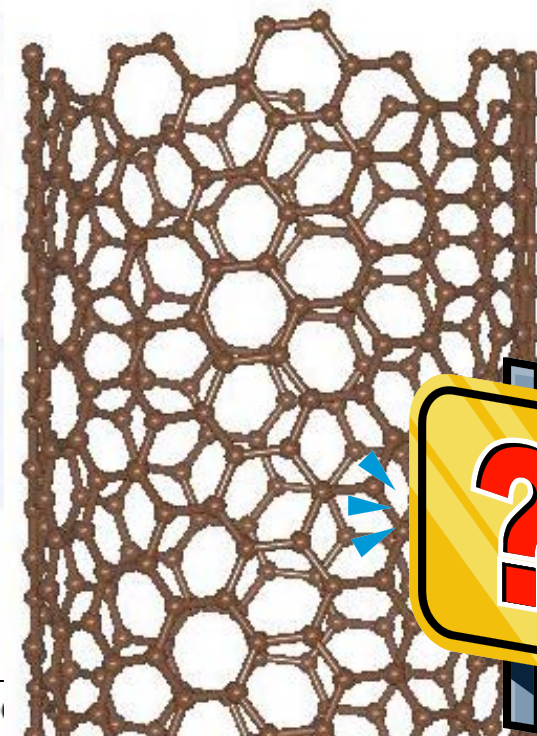
カイラル型



NATIONAL INSTITUTE



NOLOGY



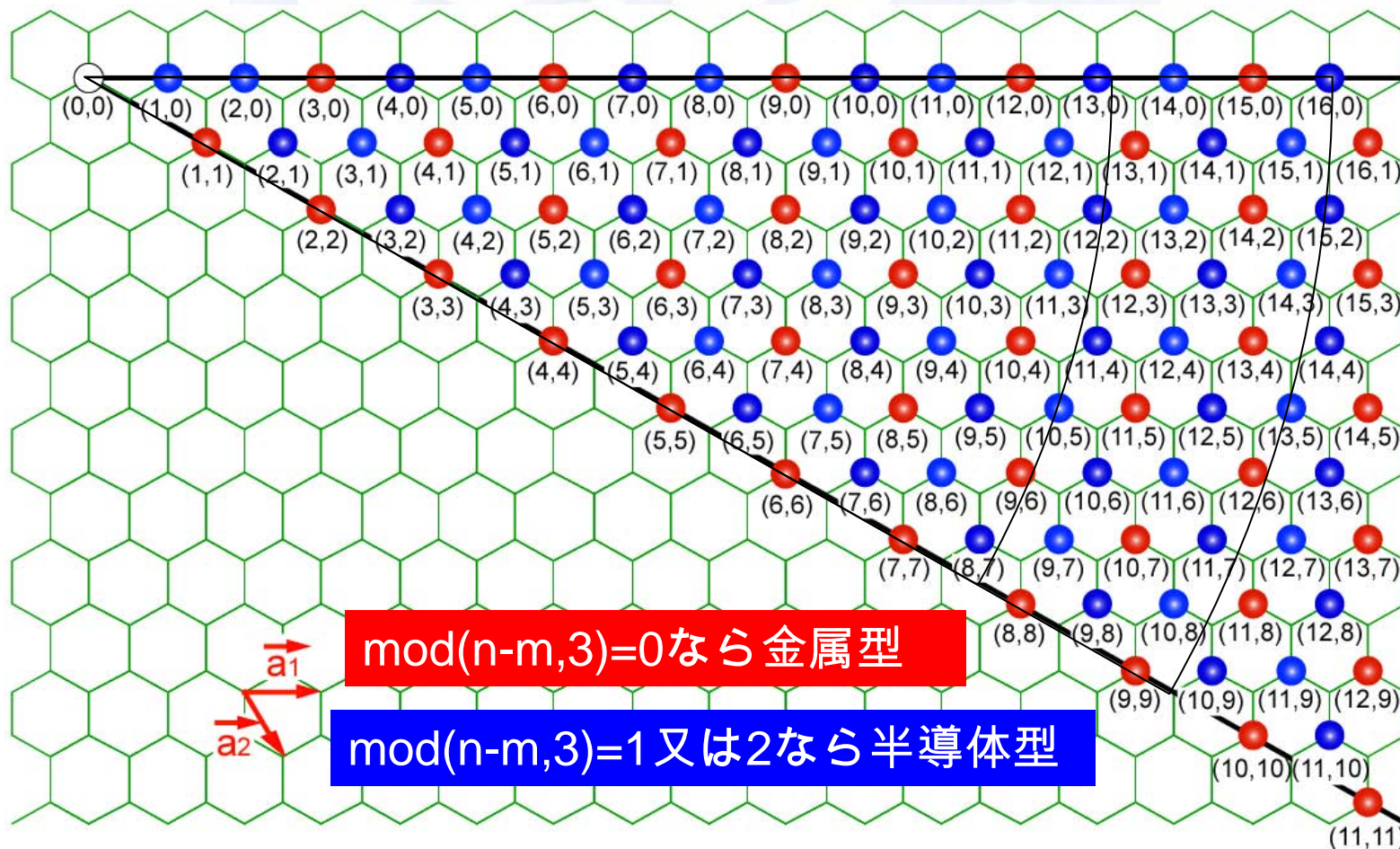


# グラフェンを丸めるとどうなるの？

	グラフェン	SWCNT
形	シート(2次元)	チューブ(1次元)
電氣的性質	電気を良く流す	電気を良く流す金属型 電気を流さない半導体型 の2種類。 <u>カイラル指数により変化</u>
色	どんな色の光でも吸収する(真っ黒)	特定の色だけの光だけ吸収。 <u>色は、はカイラル指数により変化</u>

# カーボンナノチューブの電気特性

カイラル指数の差 (n-m) が3の倍数かどうかで  
金属になったり半導体にもなったりする！！



$\text{mod}(n-m,3)=0$ なら金属型

$\text{mod}(n-m,3)=1$  又は  $2$  なら半導体型

# SWCNTの光吸収と色

3原色がそろったので、全ての色が再現可能！

金属型

1.4 nm  
シアン



Laser

青

緑

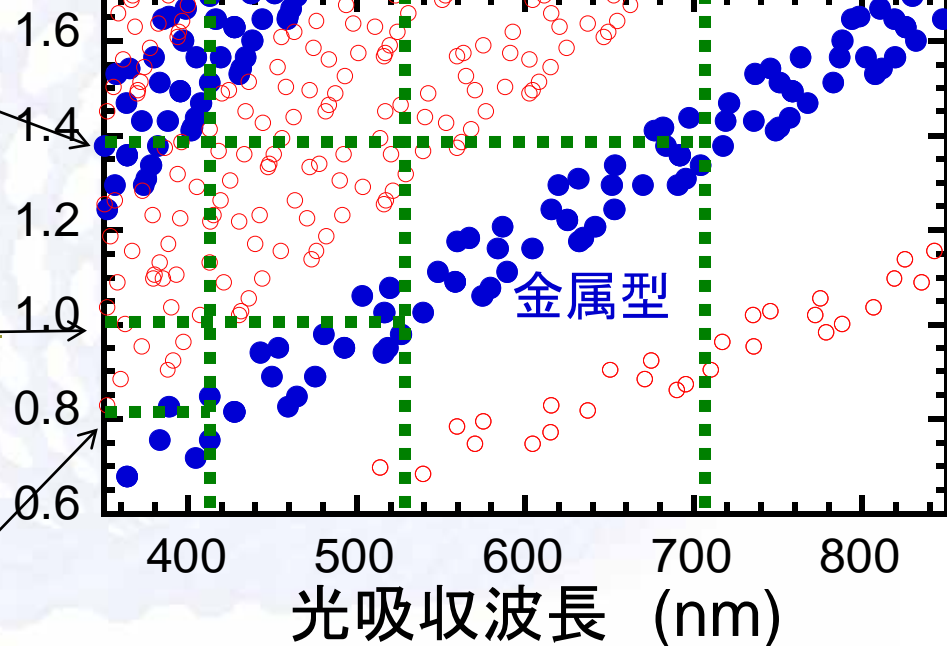
赤

HiPco



1.0 nm  
直径  
マゼンタ

直径 (nm)



黄色

0.8 nm



CoMoCAT



# 光の色、インクの色

- 3種類(赤R, 緑G, 青B)の色覚細胞  
= 光の三原色



インクの3原色は

- 赤を吸収 = シアン (Cyan)
- 緑を吸収 = マゼンタ (Magenta)
- 青を吸収 = イエロー (yellow)

# ナノチューブクイズ



あれ？でもSWCNTって普通黒いでしょう？  
どうして？

答え：

いろいろなカイラル指数を持つSWCNTが同時にできてしまうため、いろいろな色が混ざって、黒くなってしまう！



# どうやって分離するの？

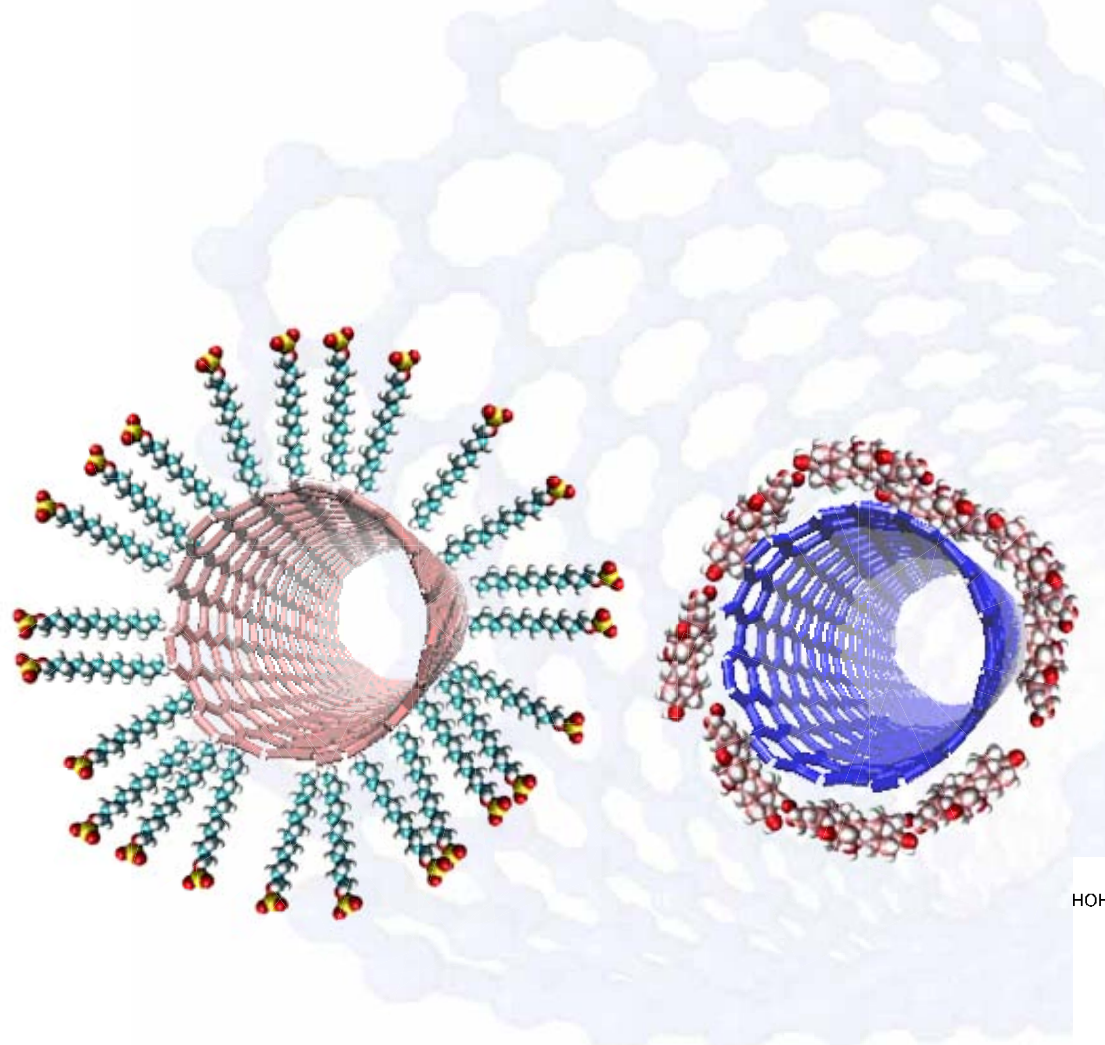
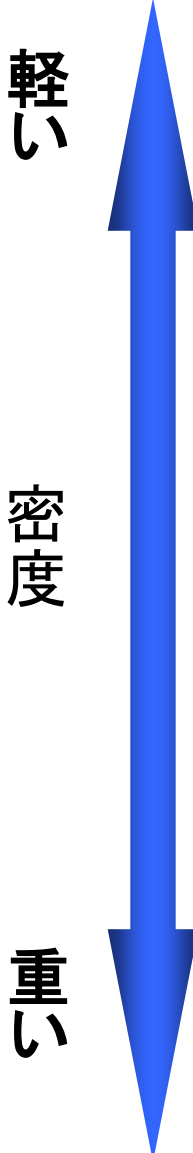
- 密度勾配超遠心分離法（アメリカで開発）

金属型と半導体型のわずかな密度の違いを重力の20万倍のGをかけて分離

- アガロースゲル分離法（産総研で開発）

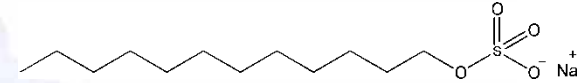
アガロースゲルに半導体型SWCNTがくっつく性質を利用して分離

# 密度勾配超遠心分離法

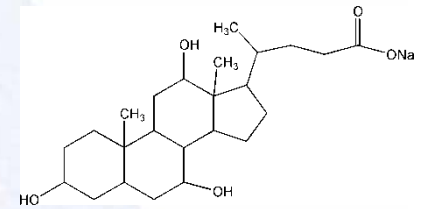


金属型

半導体型

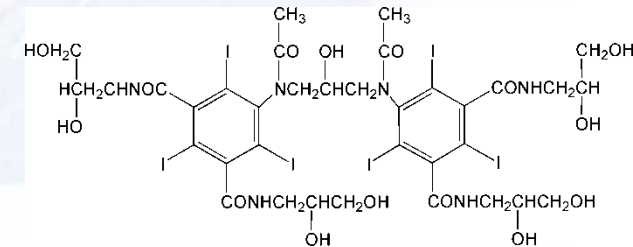


ラウリル硫酸ナトリウム

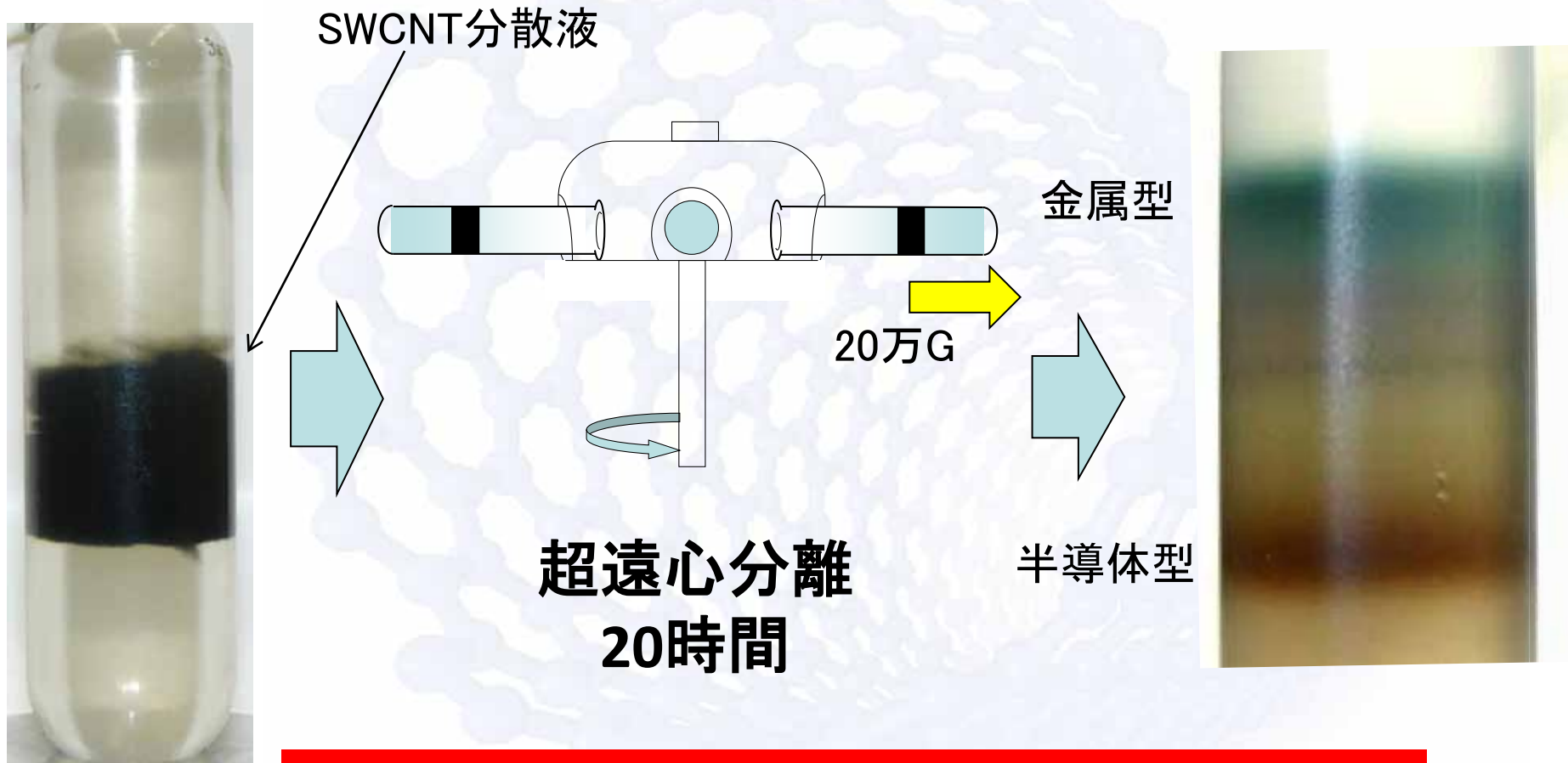


コール酸ナトリウム

密度勾配剤



# 密度勾配超遠心分離法の実際



**分離費用：800万円/g！**



# アガロースゲル 電気泳動

半導体

金属型

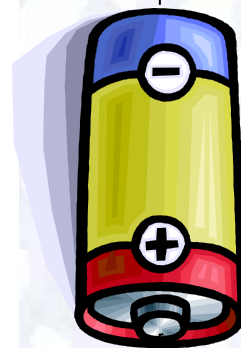
1.2 nm

1.0 nm

1.4 nm



30 min.



アガロース：  
ところてんの主成分

SDSとアガロース  
の組み合わせ効果！

# 絞っても分離できます！

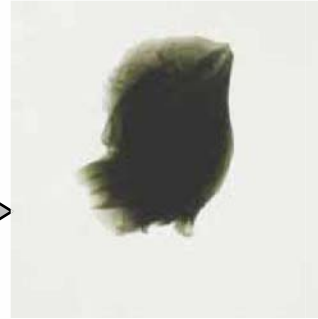
① 凍結



SWCNTs  
in gel

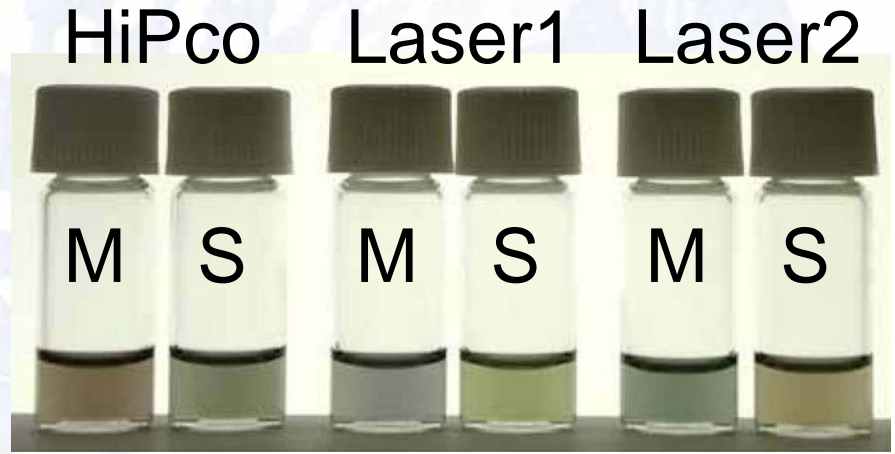


② 解凍



ゲル残滓:  
半導体  
SWCNT

- 簡単
- 高収率
- 安価
- スケールアップ可能



特別な装置は不要

# 大量に分離！



半導体型

半導体型  
(希釈)

金属型  
(希釈)

金属型

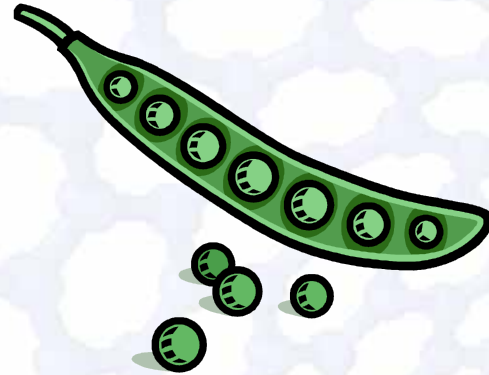
# いろいろな色のSWCNT



# 第三部

- SWCNTの中に何か詰めてみたい！
- そして、応用へ

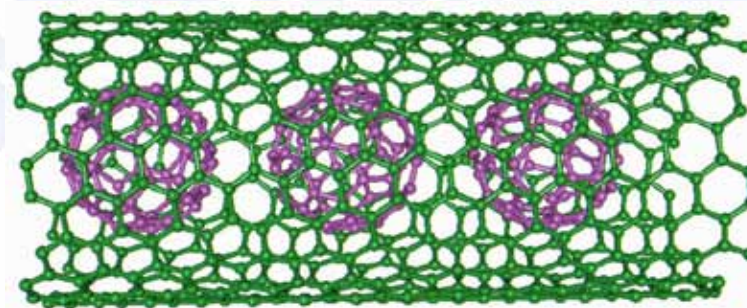
# 最初は偶然に見つかった！



えんどう豆  
(ピーポッド)

米国ペンシルベニア大  
Nature (1998)

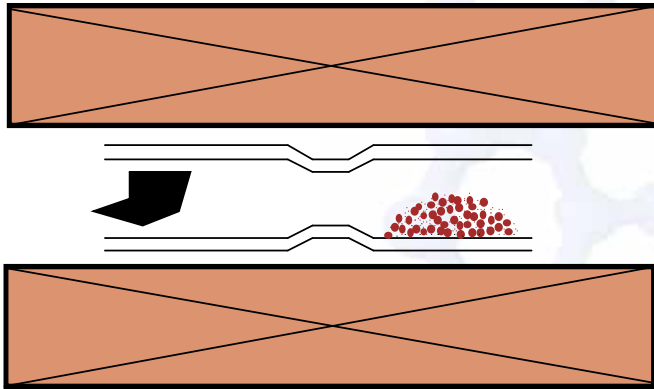
C<sub>60</sub>-ピーポッド



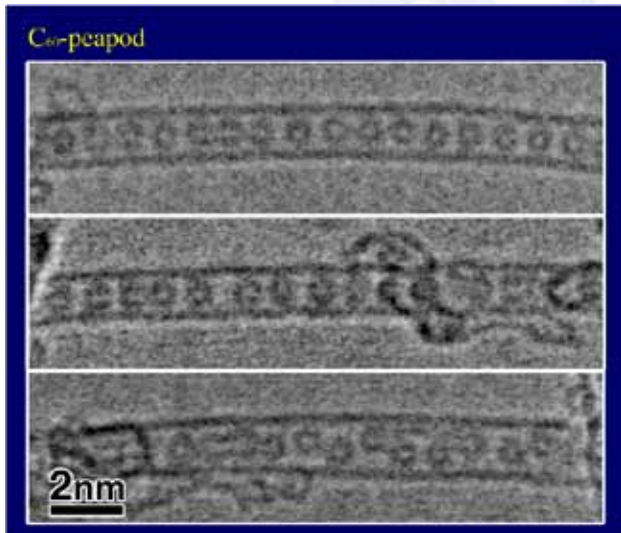
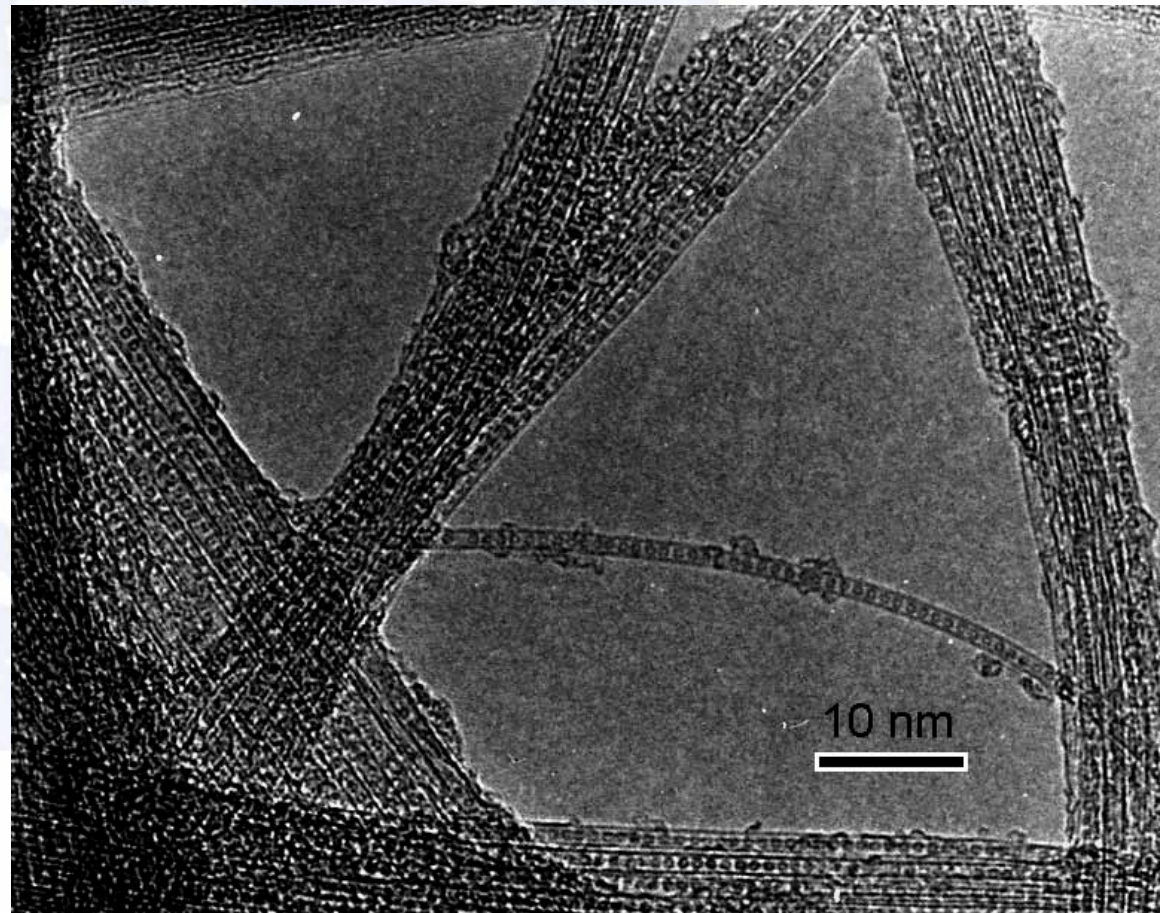
# C<sub>60</sub>-ピーポッドの作製法



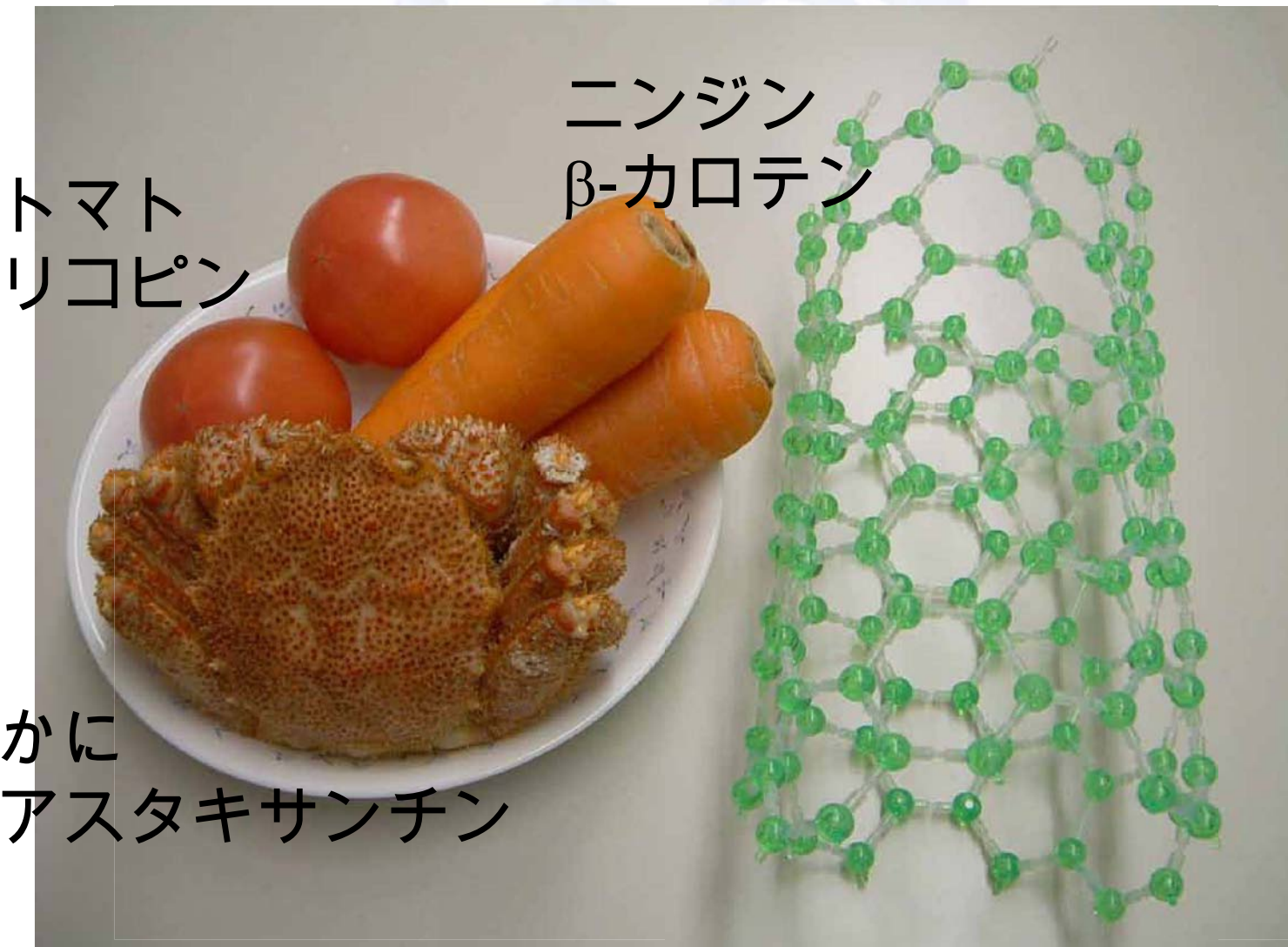
650 °C for 2 ~ 6 h



TEM写真



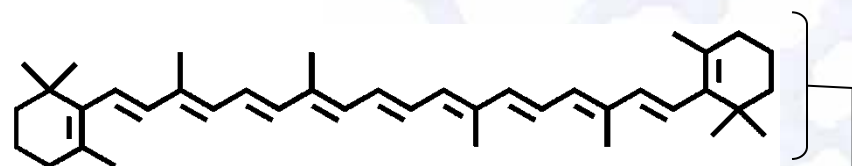
# じゃあ、 $\beta$ -カロテンやリコピンも入る?





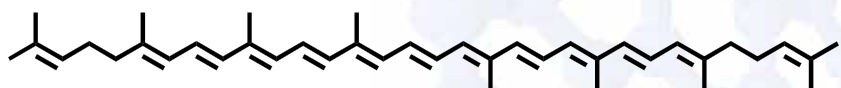
# カロテノイドの構造

## 分子構造

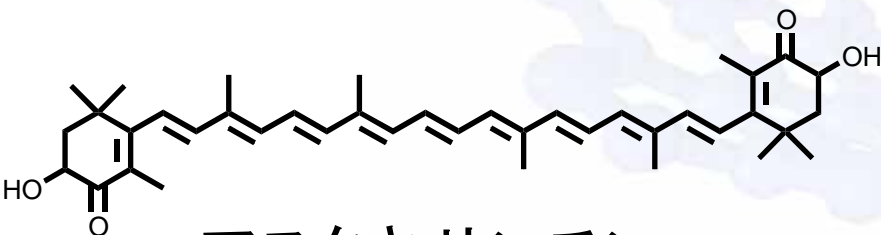


β-カロテン

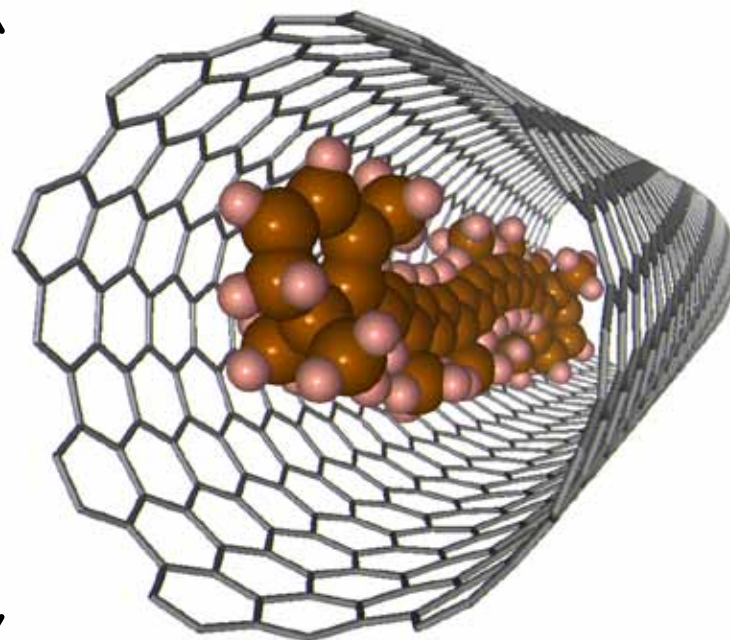
~ 0.3 nm



リコピン



アスタキサンチン



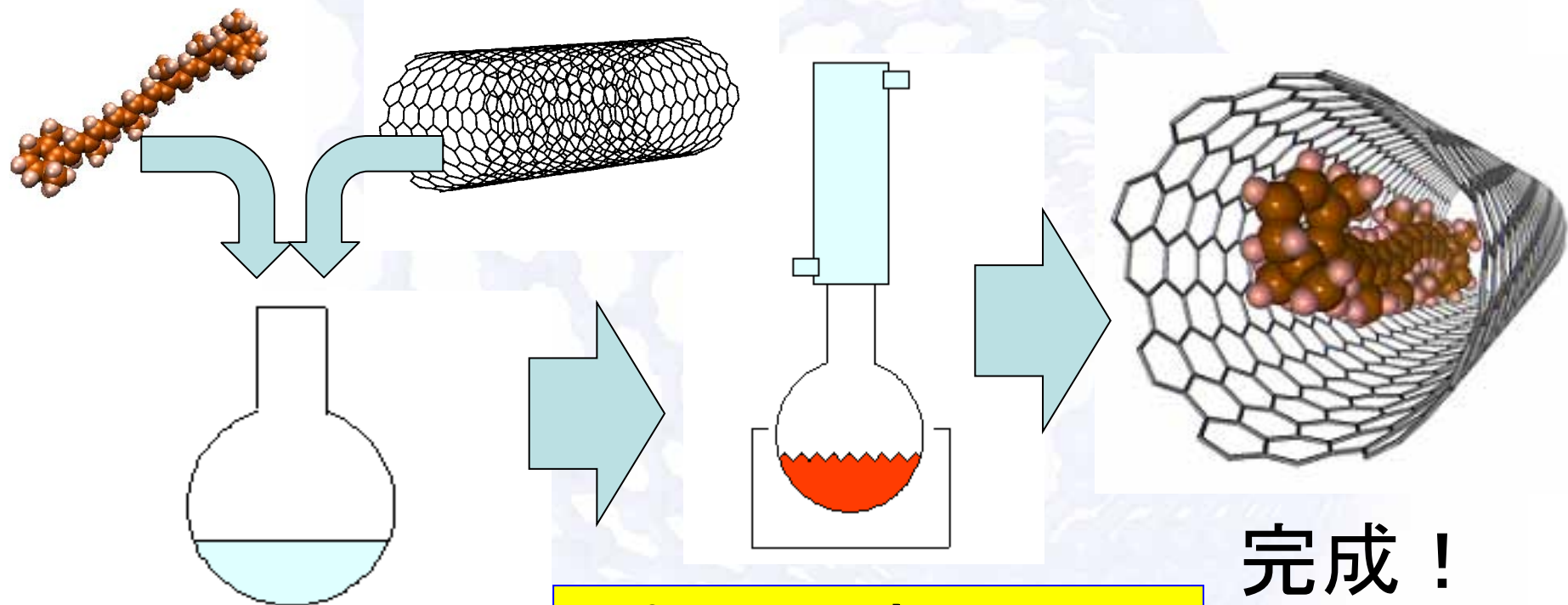
直径 ~ 1.4 nm

サイズのには入りそう  
じゃあ、どうやって入れる？

# 詰め込み作業は簡単



$\beta$ -カロテン 穴あき SWCNTs



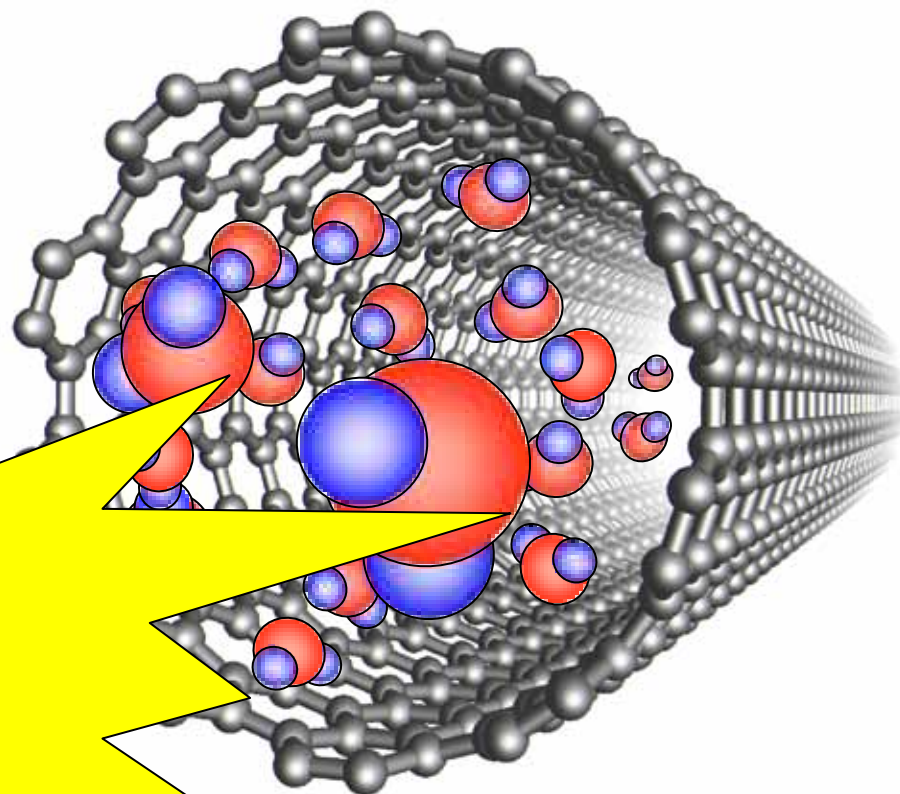
ヘキサン

**70°C で10時間  
窒素雰囲気、遮光**

完成！

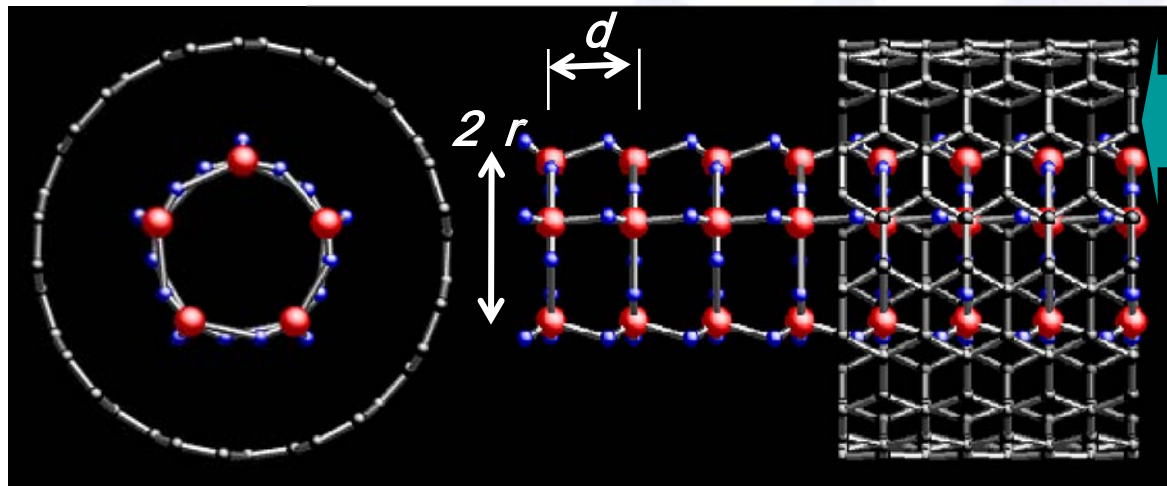
# SWCNTへの水の内包

- SWCNTの表面は水をはじく性質（疎水性）
- 果たして水は入るのか？
- 入った水



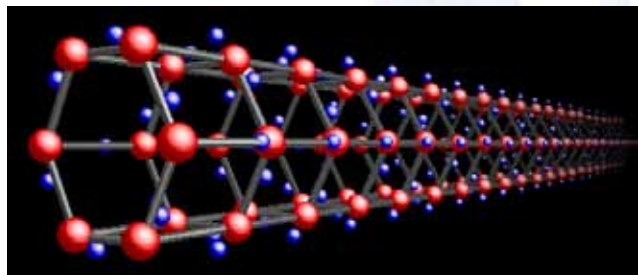
なんと、水は  
SWCNTの中で  
新しい形の氷を  
作る！

# 発見された 4 種類のアイスナノチューブ

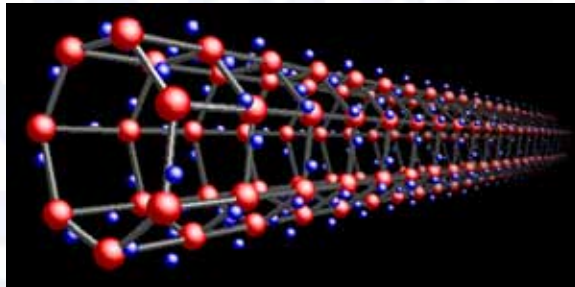


室温アイス  
ナノチューブ

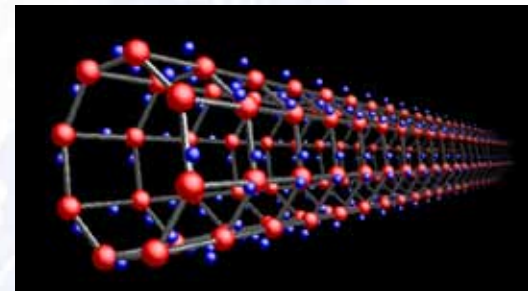
$n=5$   
 $d=0.288\text{nm}$ ,  $2r=0.476\text{nm}$   
 $T_m=300\text{K}$



$n=6$   
 $d=0.288\text{nm}$ ,  $2r=0.56\text{nm}$   
 $T_m=280\text{K}$

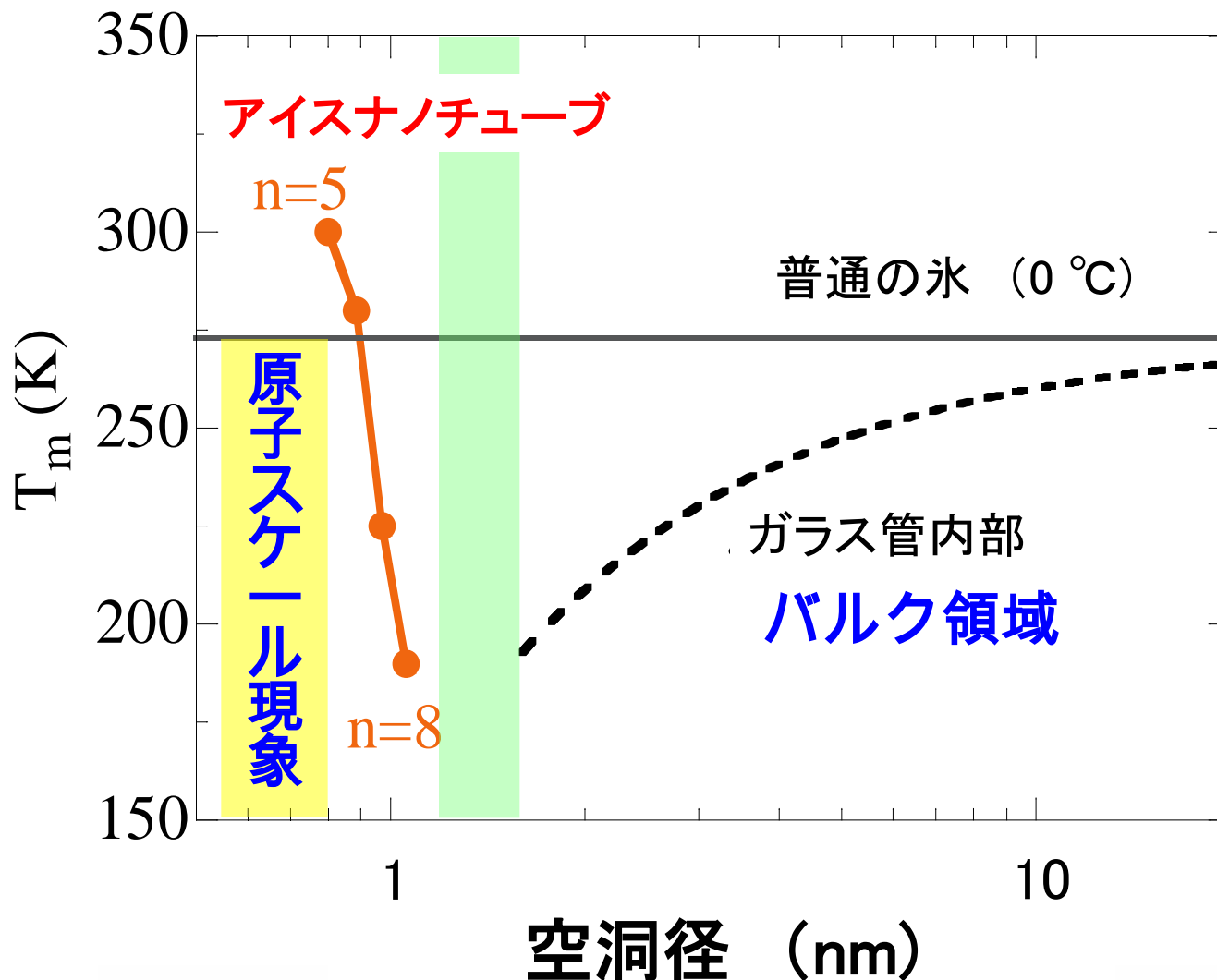


$n=7$   
 $d=0.290\text{ nm}$ ,  $2r=0.645\text{nm}$   
 $T_m=220\text{K}$



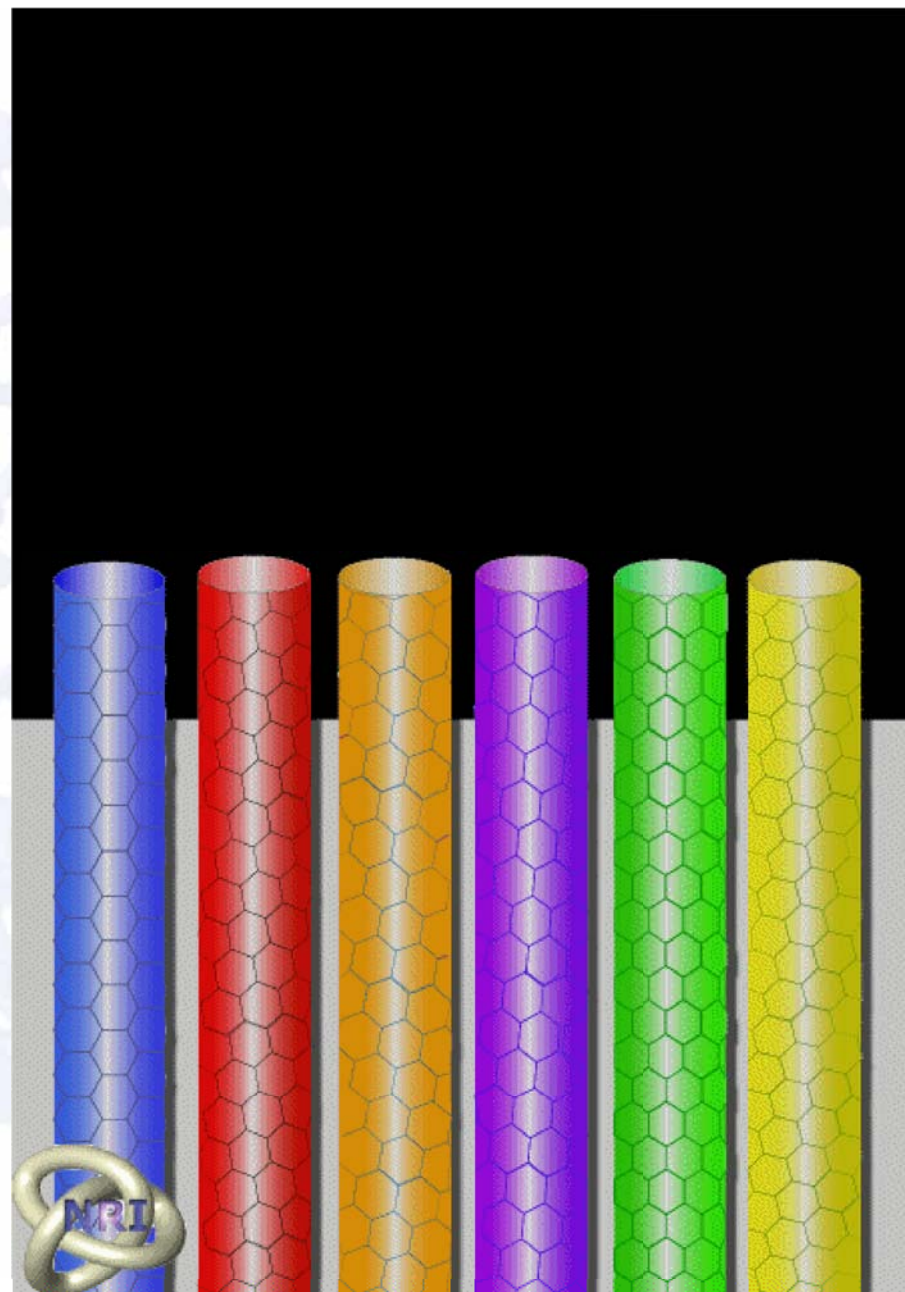
$n=8$   
 $d=0.294\text{nm}$ ,  $2r=0.732\text{nm}$   
 $T_m=190\text{K}$

# 融点と空洞径の関係



# ナノジェット

- SWCNTを加熱すると、50°Cくらいで、水が噴き出す！
- ナノチューブの色の違いを利用すると、吹き出すSWCNTを制御可能！
- 超微細インクジェット





# で、何のために研究しているの？

ムーアの法則

「半導体の集積密度は18～24ヶ月で倍増する」

サイズがナノメートルになると、既存の技術では対応できない

- さらに高い集積度を実現するため、SWCNTをトランジスタや配線の材料として使用する。



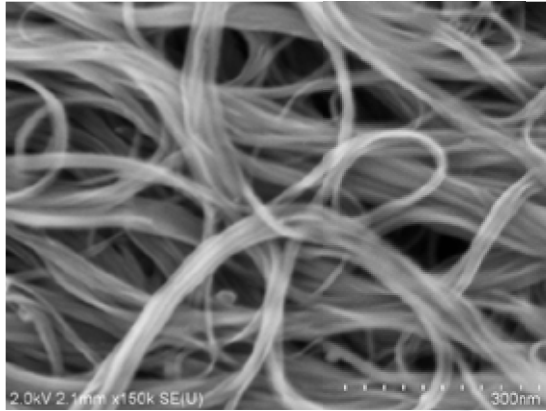
# SWCNT 1本でトランジスタになる

- 超微小サイズのトランジスタ
- 超集積回路の可能性

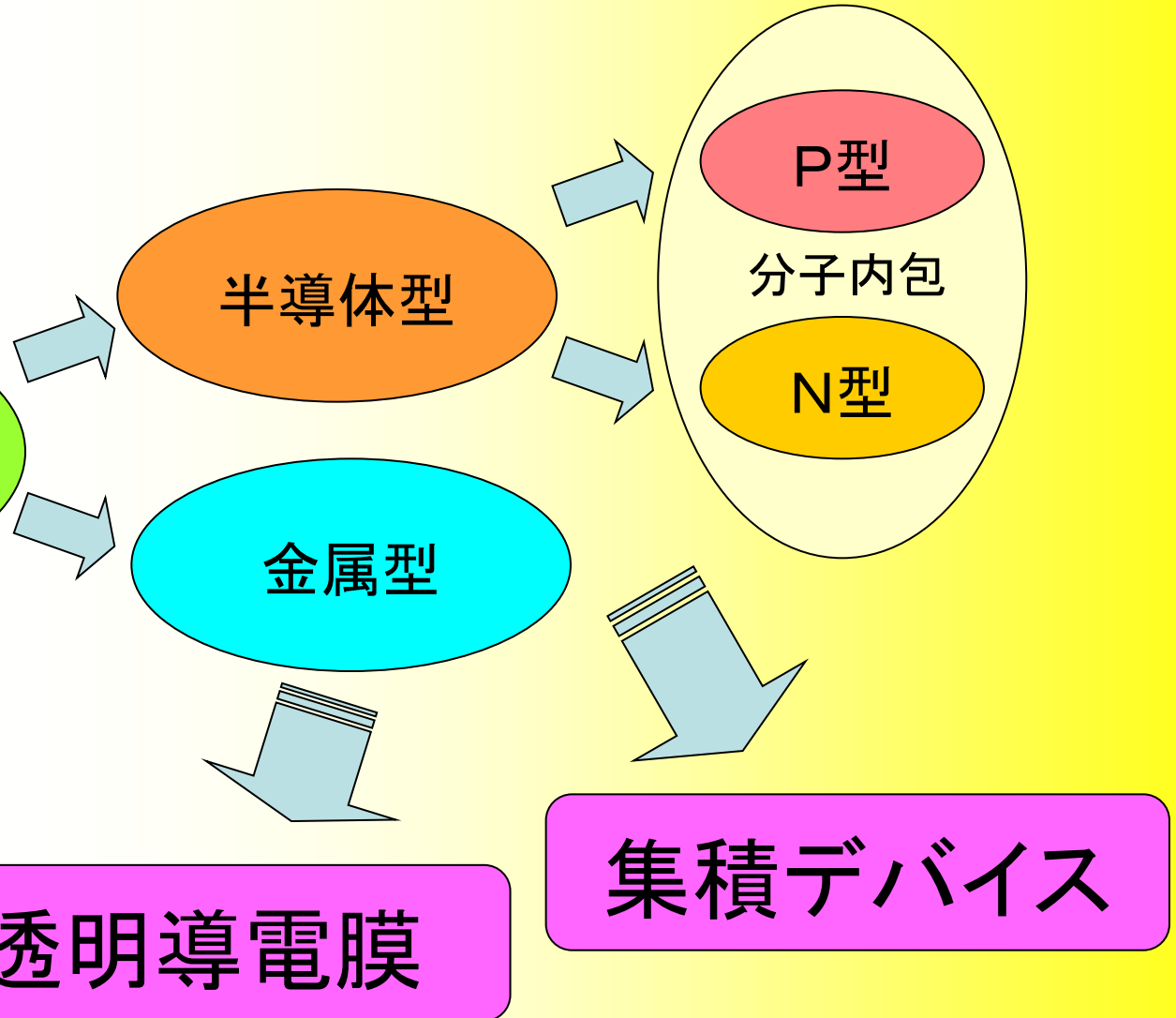
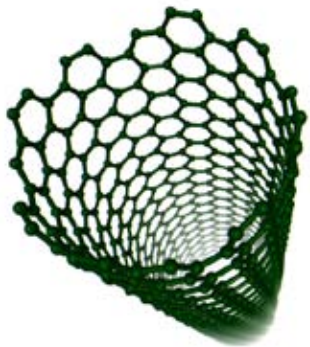
SWCNTの金属・半導体分離技術が必須！



# 第二世代SWCNT



**第一世代CNT**  
高純度  
(触媒、無定型炭素の除去)



# インジウムの枯渇 ➡ 代替材料

稀少金属である、インジウムが枯渇しかかっており、代わりになる材料が必要！

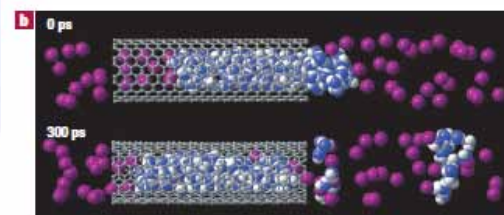
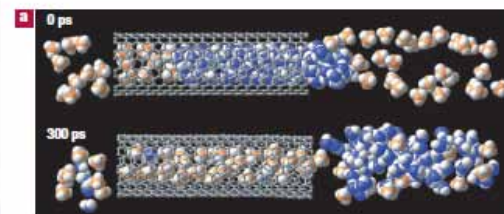
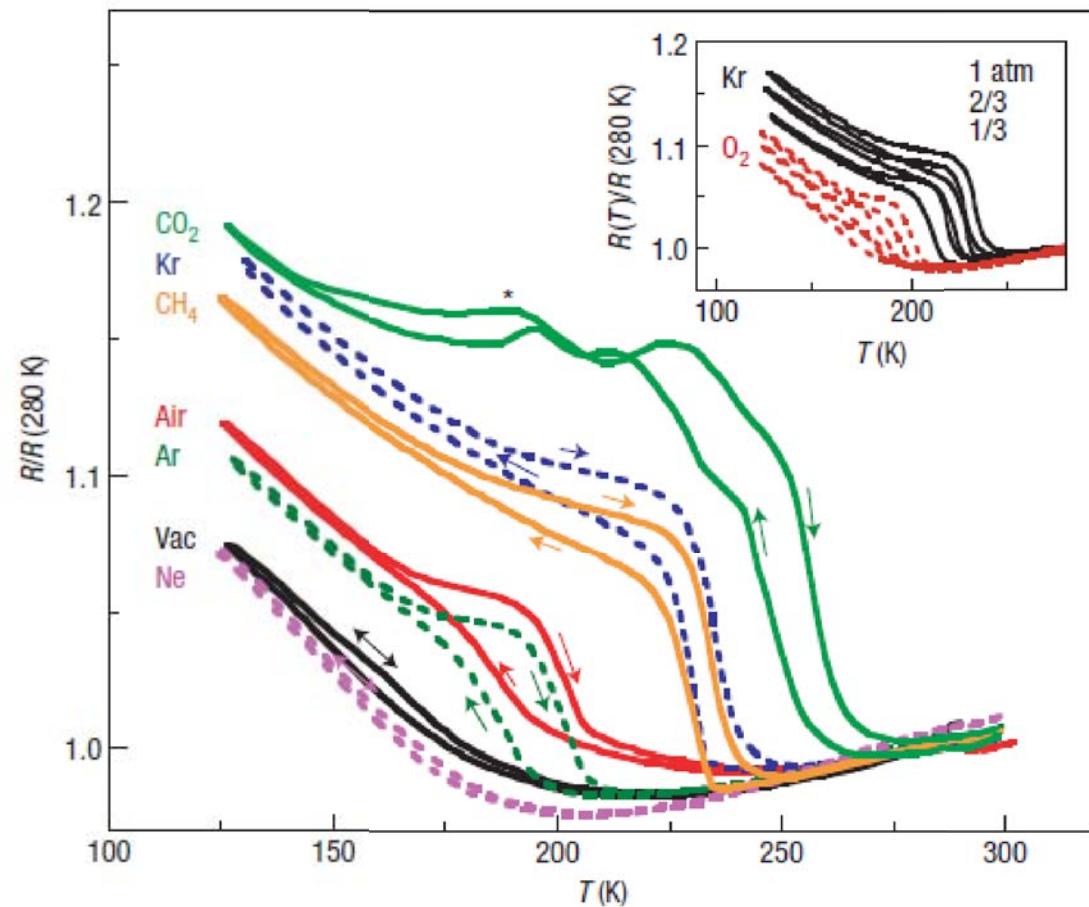


SWCNTの薄膜を、透明導電膜としてITOの代用

- ITO(インジウムスズ酸化物) 薄型ディスプレイ(TV)や携帯電話に使用されている、透明電極

# SWCNTの新規物性を応用したデバイス

- ガスの種類を見分ける高感度センサー





# まとめ

by 宮本(NEC)

- SWCNT応用の最大の問題点であった、金属型と半導体型の分離が実現！
- 実用化までもう少し
- 近い将来、SWCNTを使った電子機器が市場に出てくると期待しています。

# 産総研 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

