

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

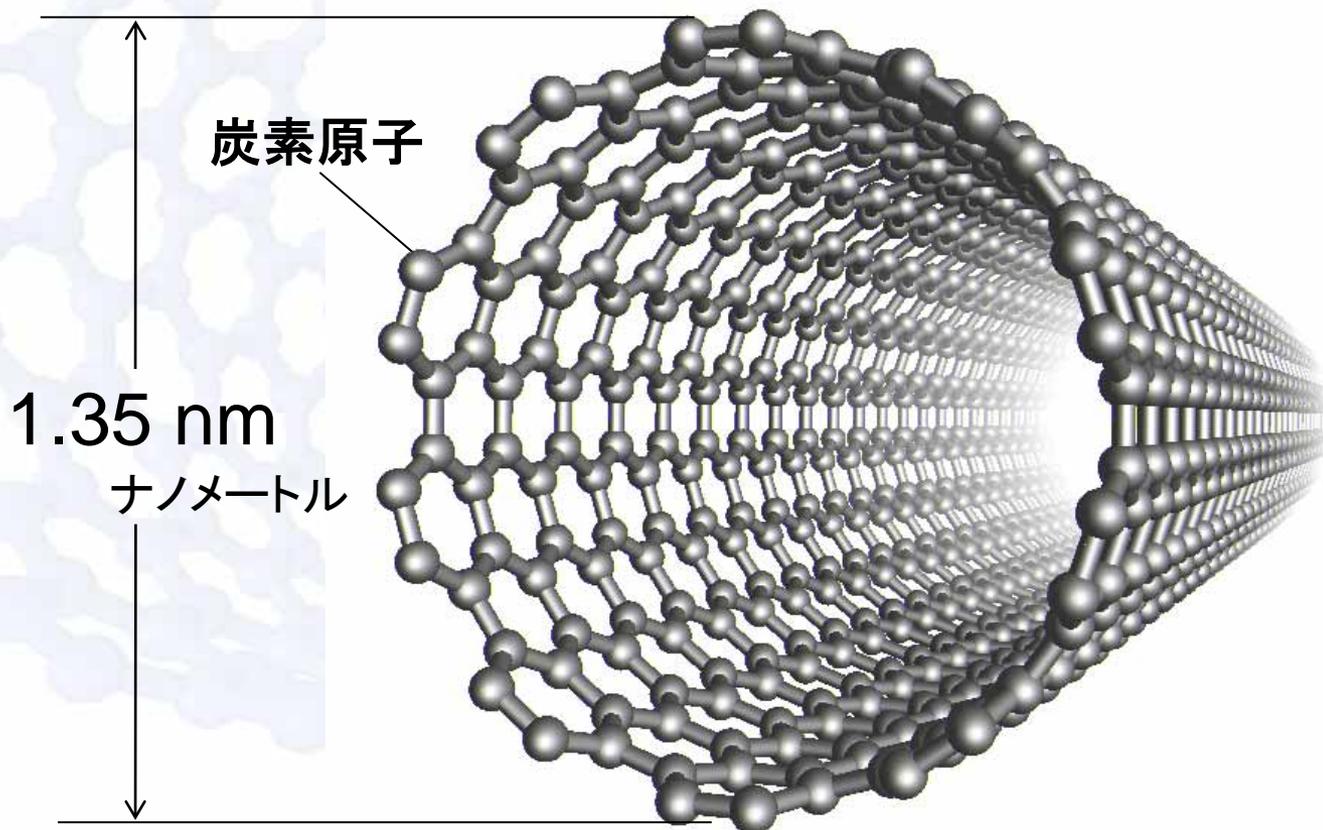
● ナノチューブの基礎

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

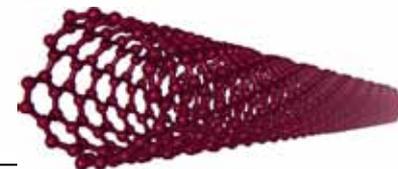
産総研ナノチューブ応用研究センター長

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)



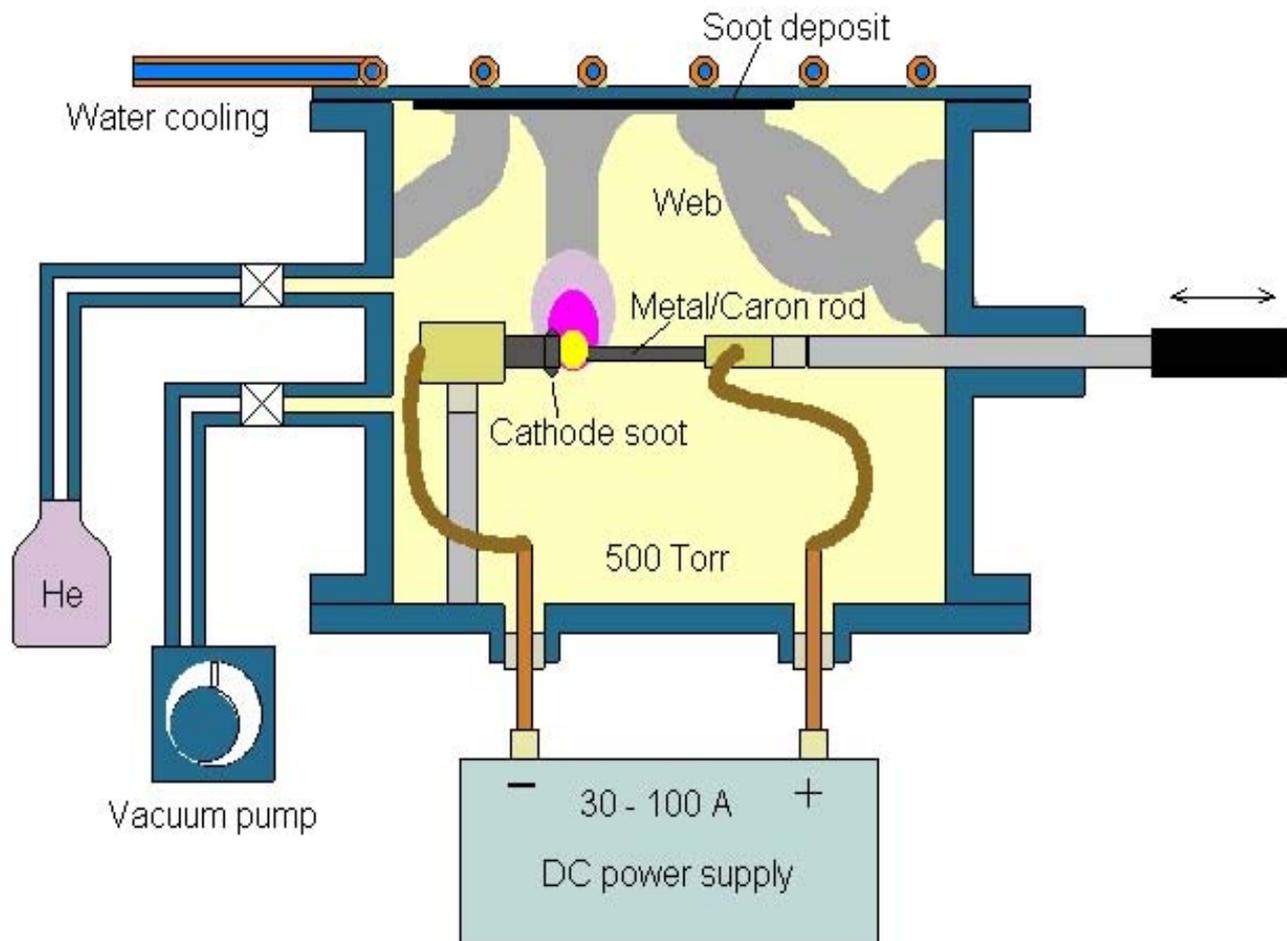
レシピ2

～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.%)

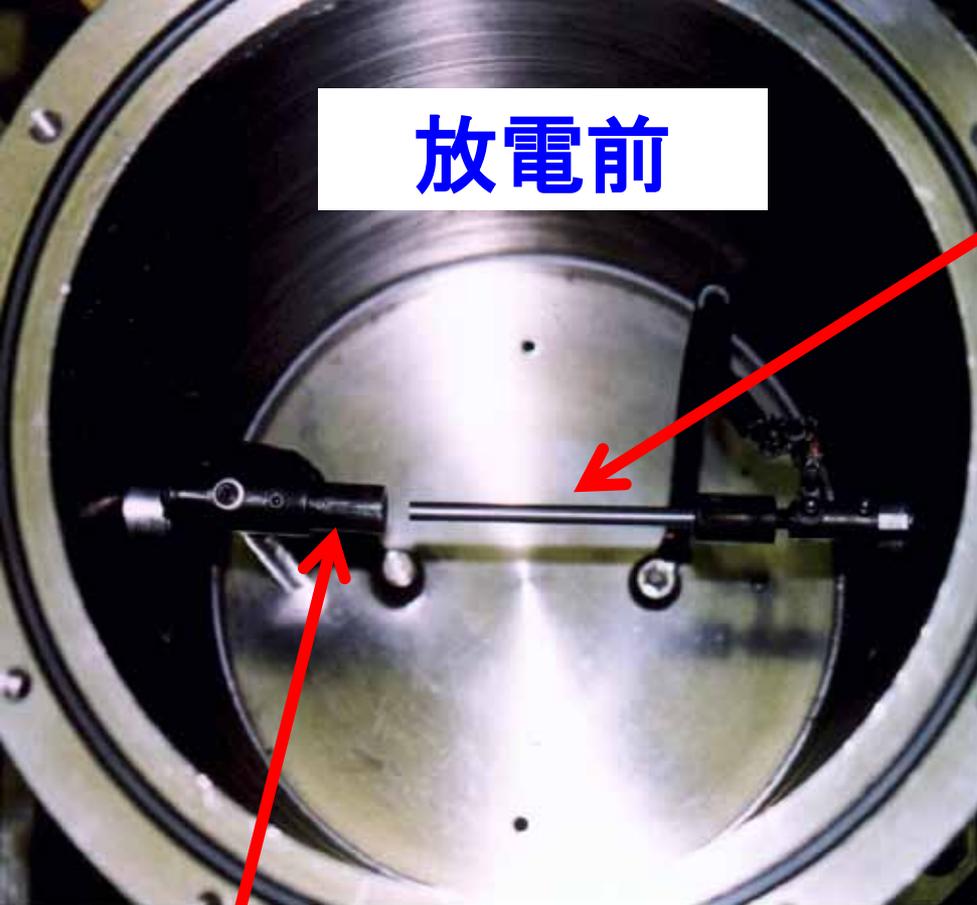
S

触媒無しで多層
(陰極)

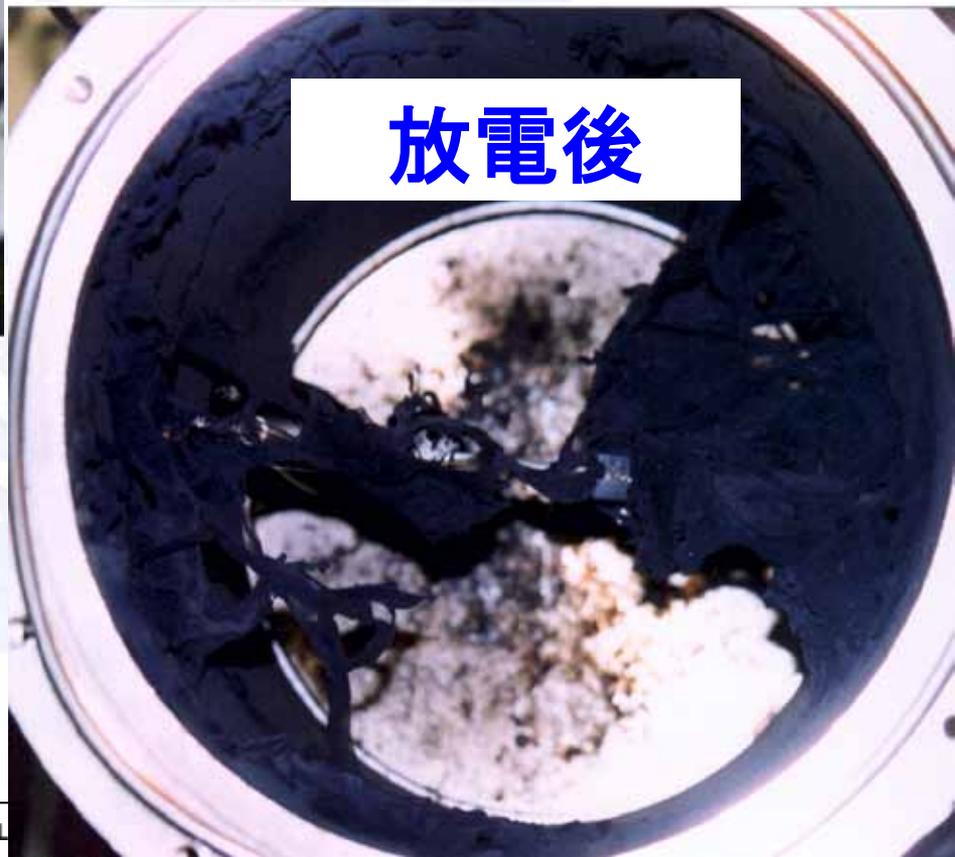
He ガス圧で直径
制御

放電前

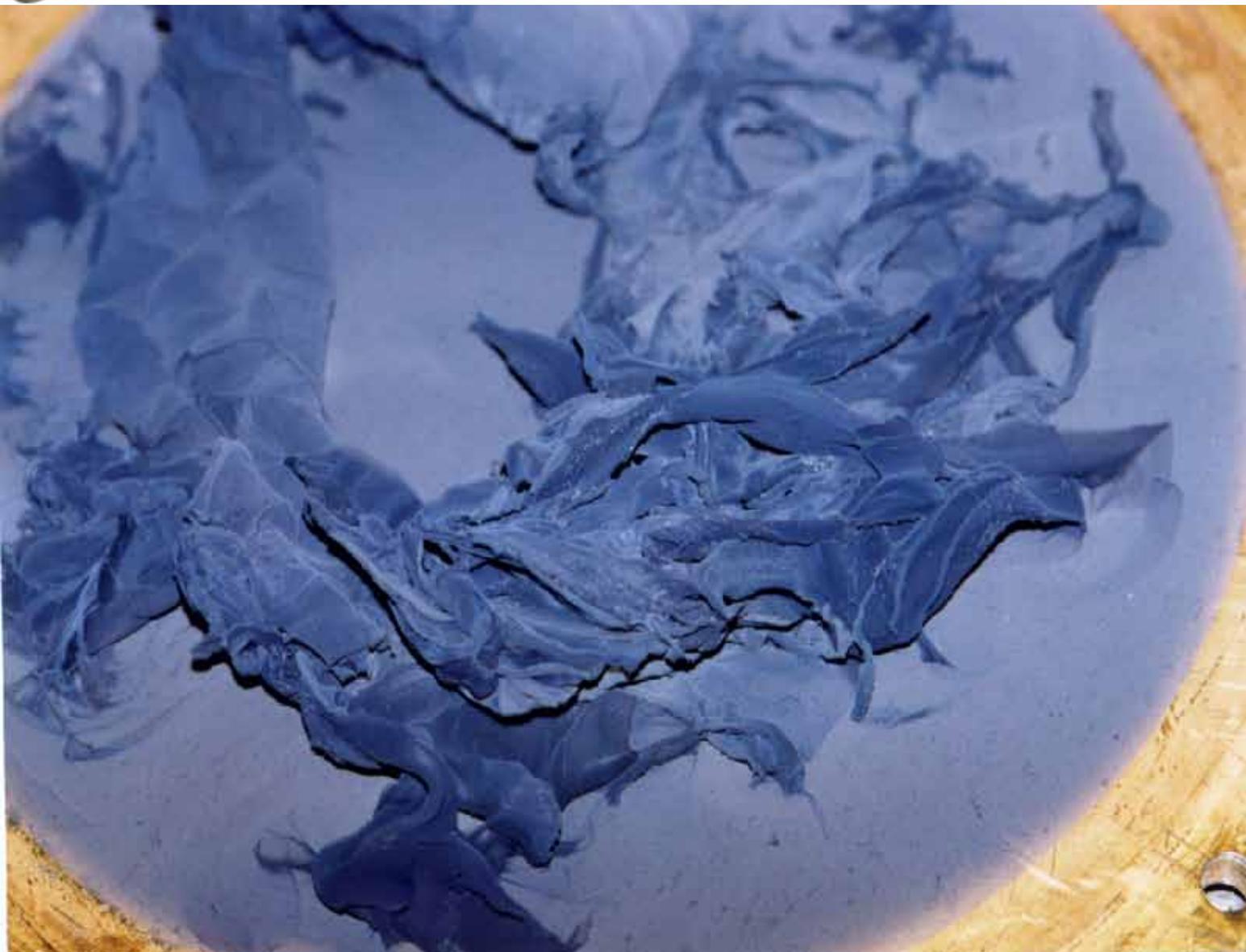
触媒を練り込んだ炭素棒



放電後

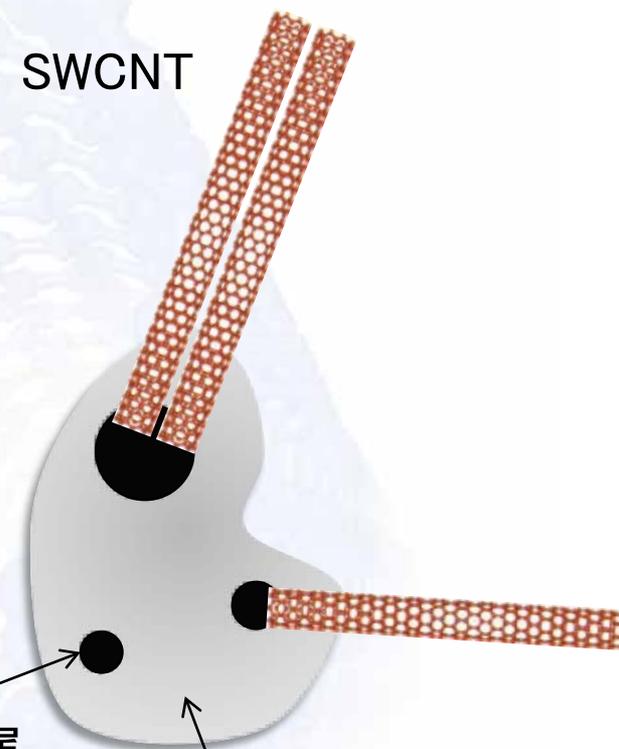
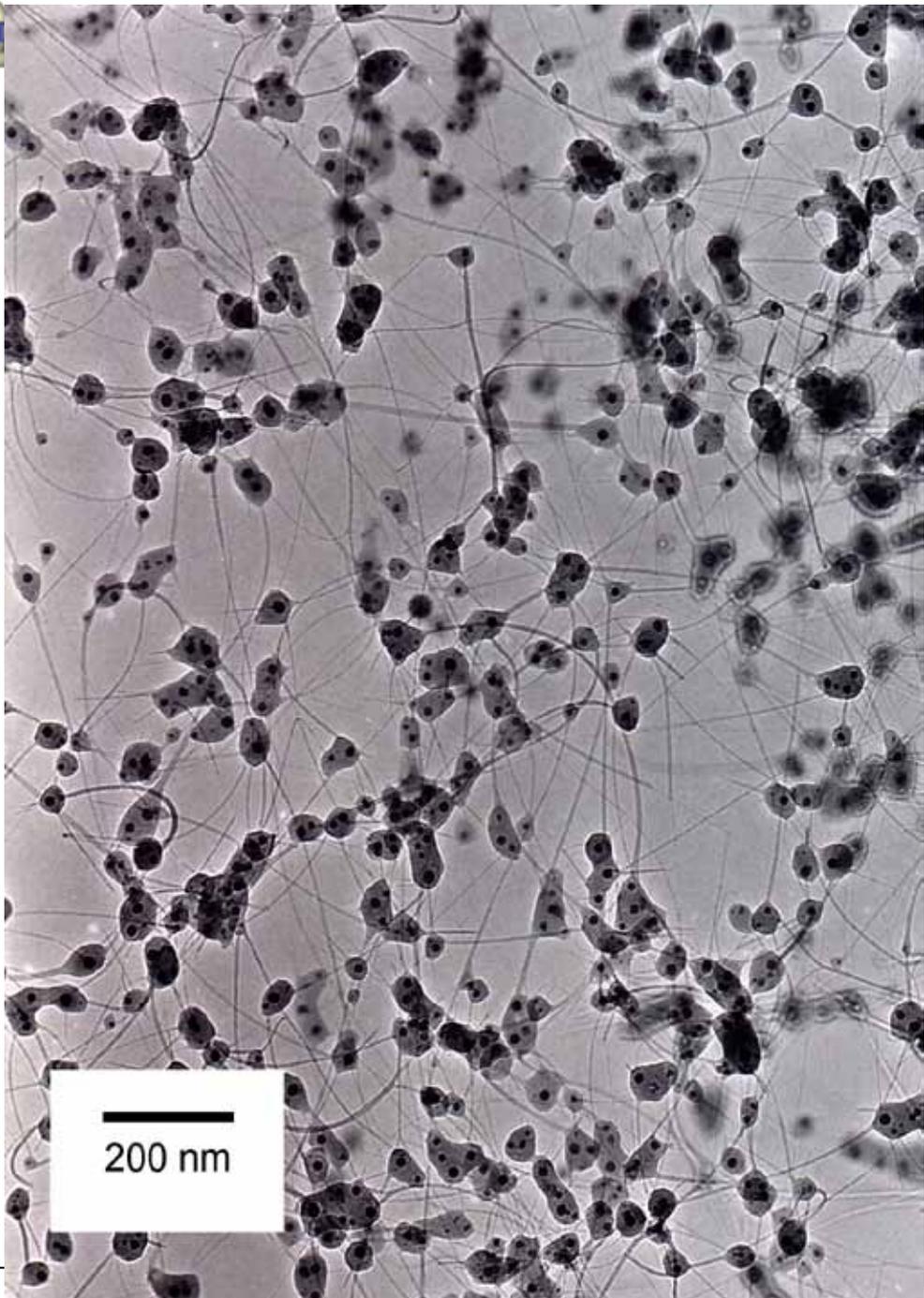


炭素電極(一)



TEM

ススを原料にしてSWCNTが成長

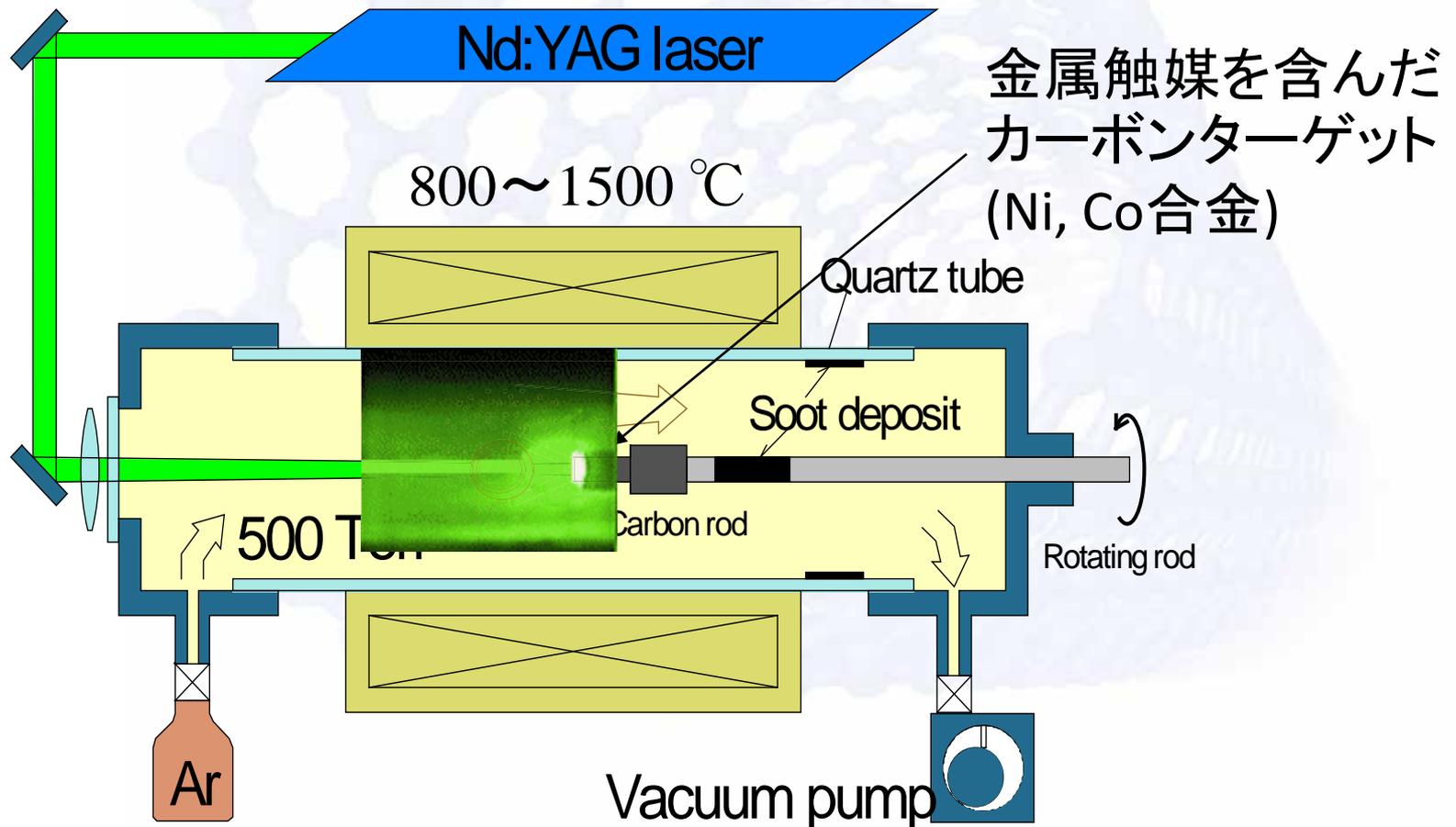


触媒金属
微粒子

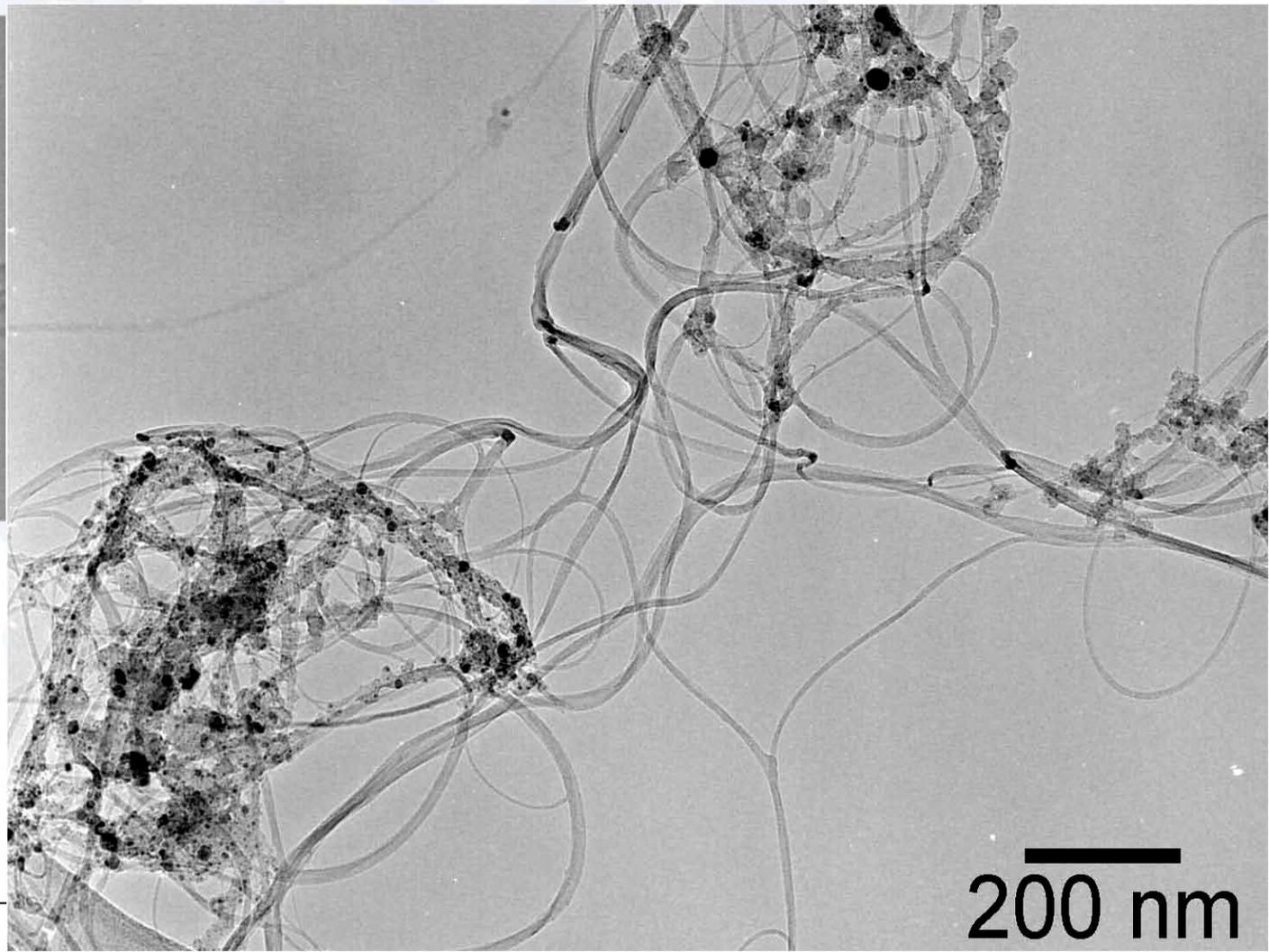
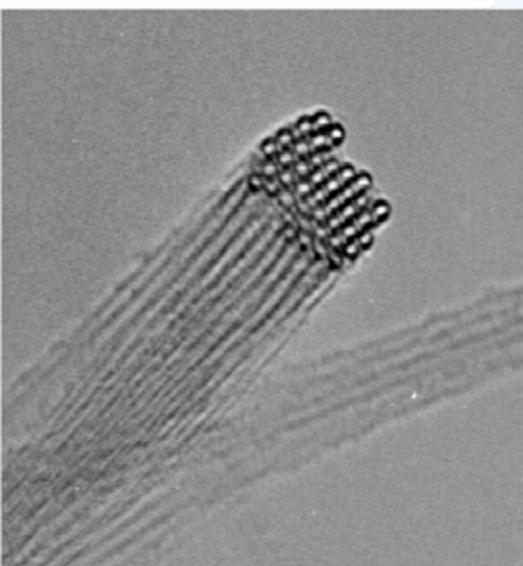
無定型炭素(スス)



レーザー蒸発法の模式図



レーザー法CNTのTEM写真

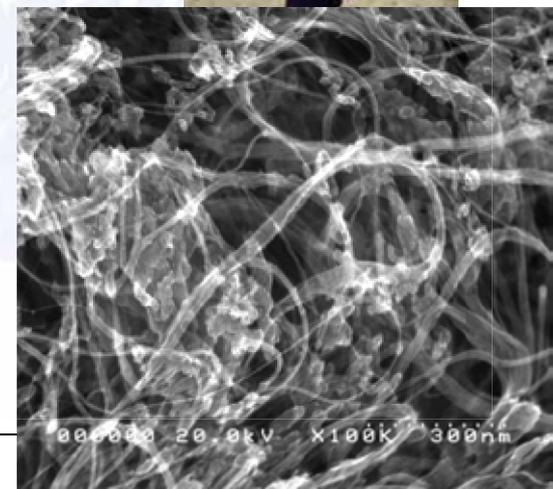
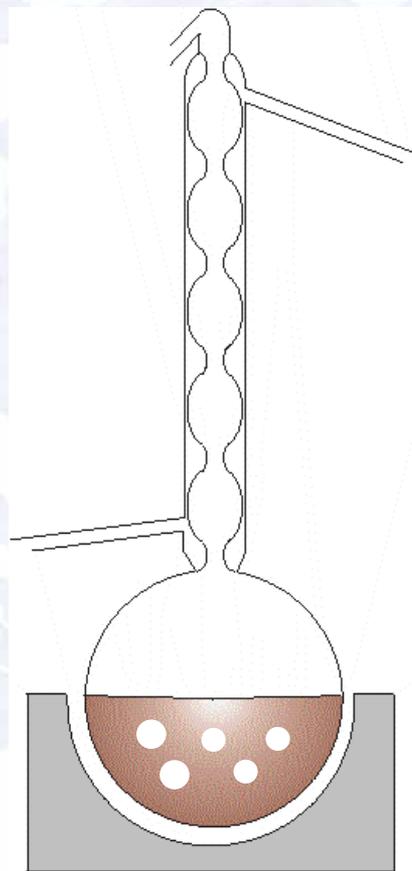
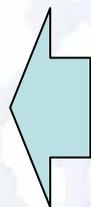


精製

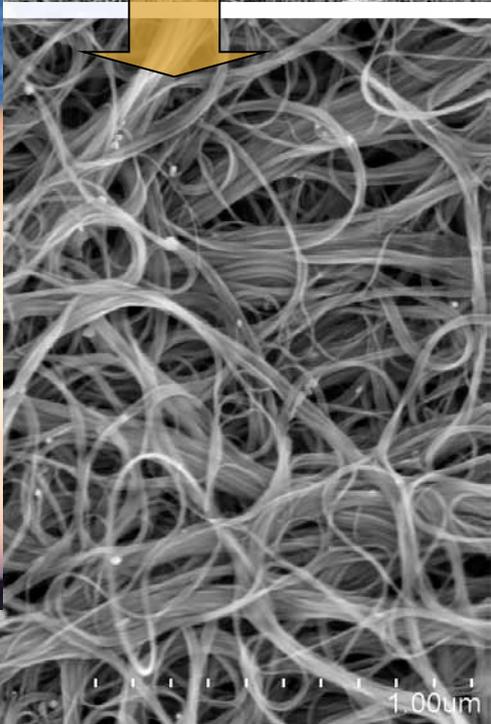
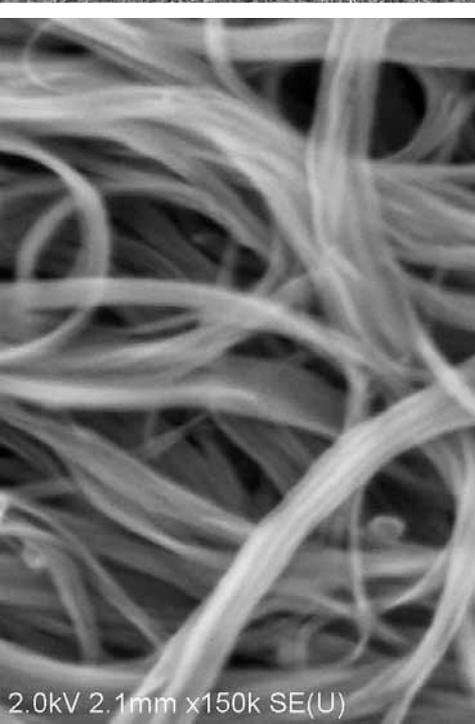
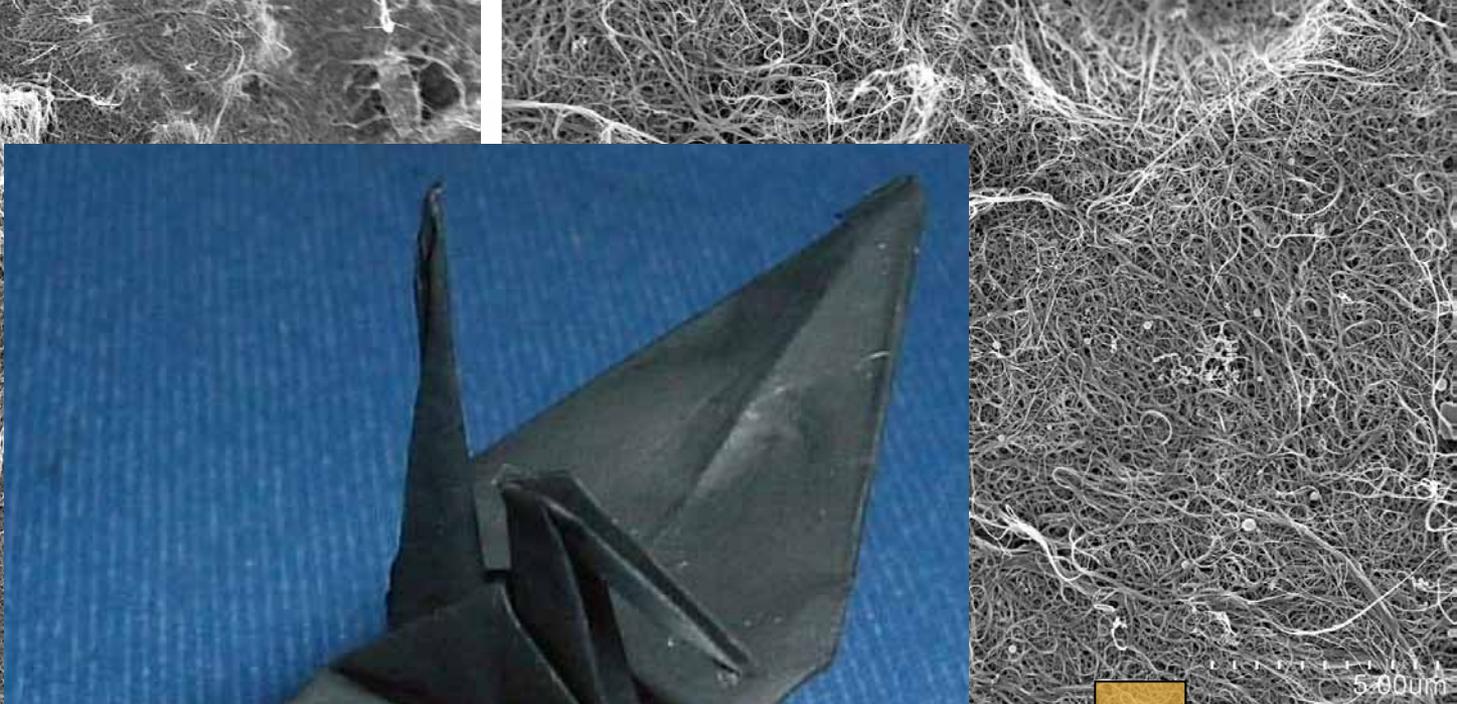
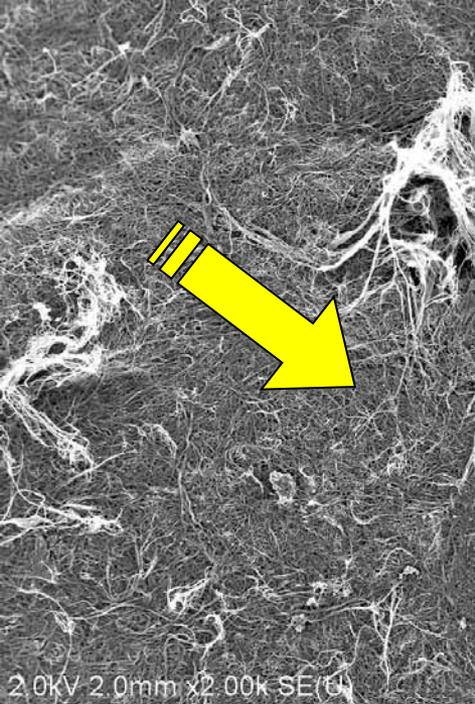
できたてSWCNT

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

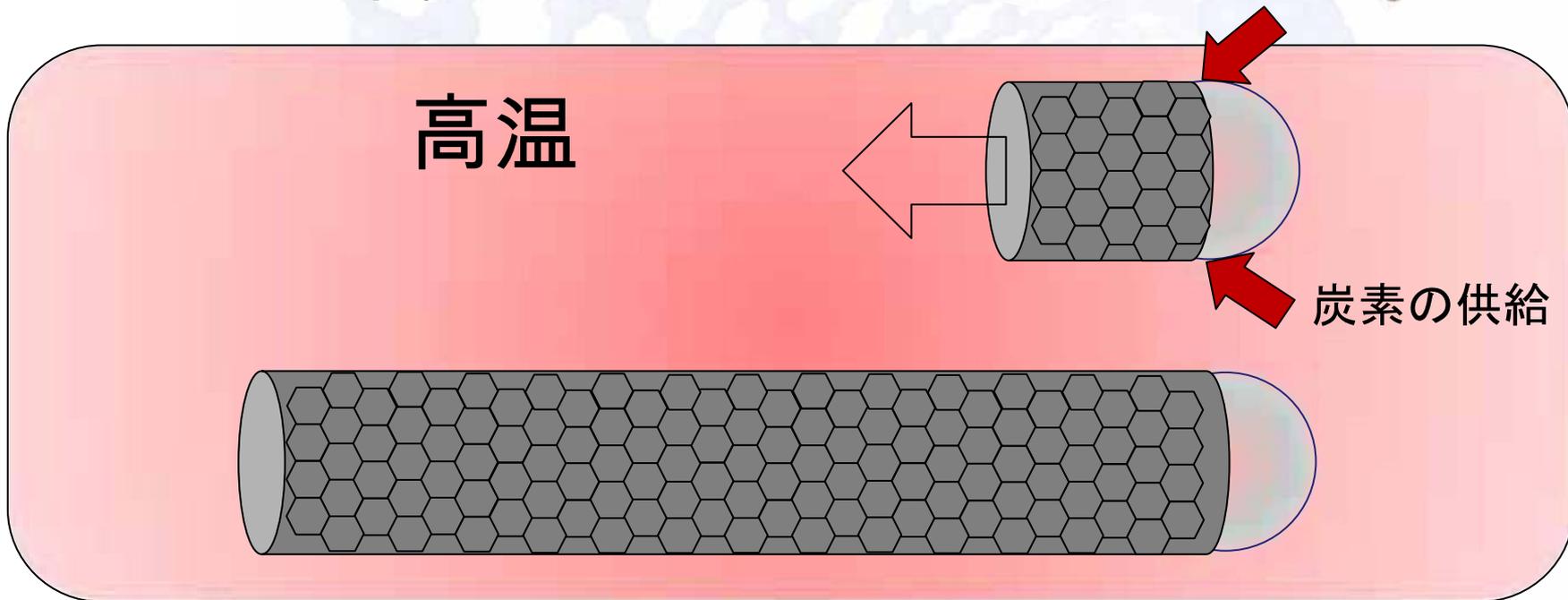
エタノール

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

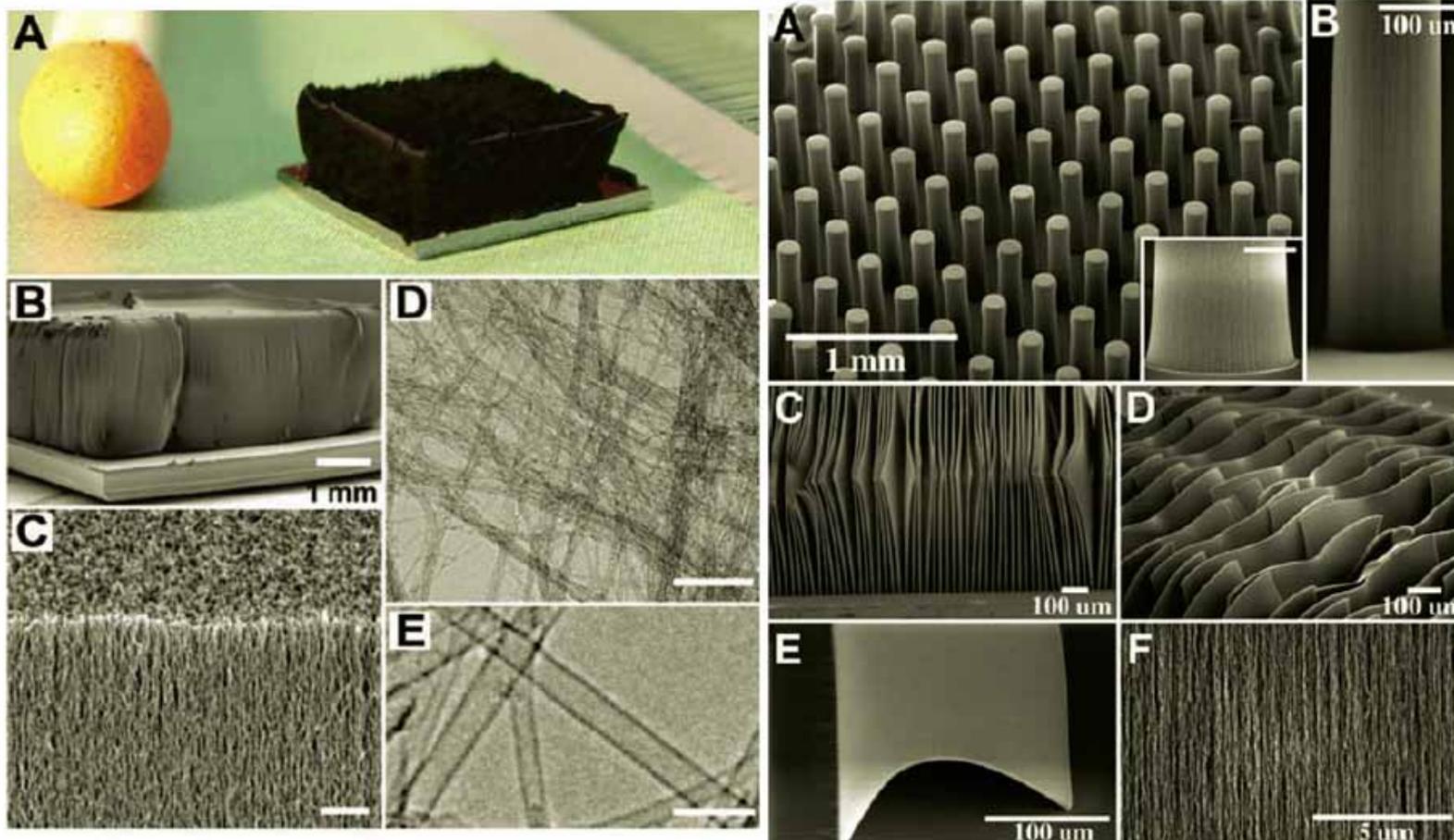
エチレン+鉄粒子



DIPS

スーパーグローース (AIST)

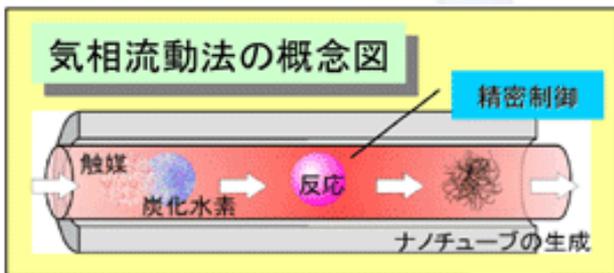
- わずかな水を加える事により、触媒を活性化



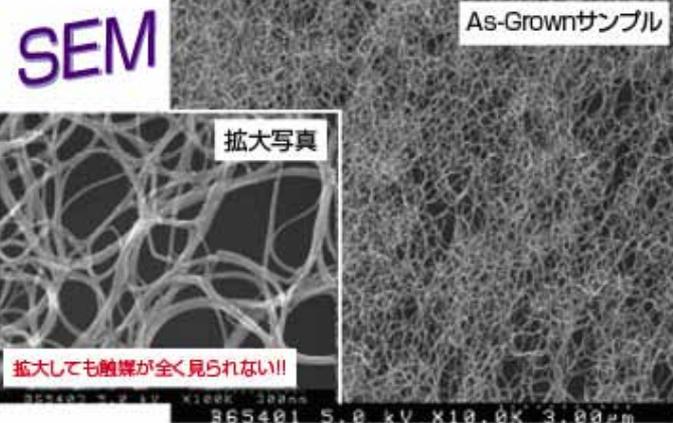
E-DIPS: 改良直噴型合成法

- 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

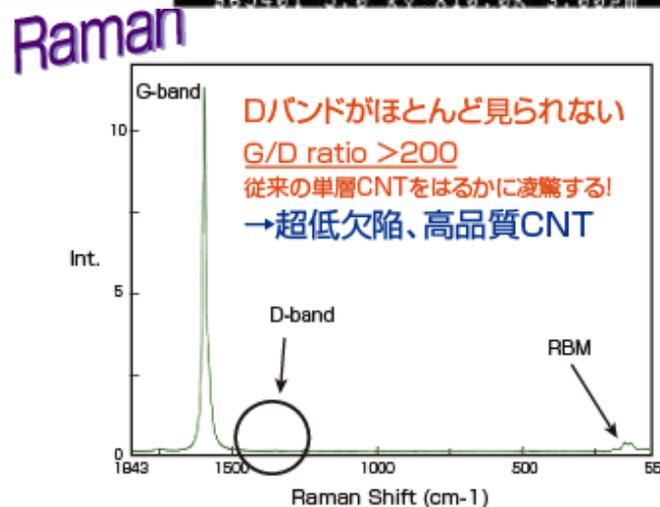


高品質のSWCNTを
 連続合成



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)

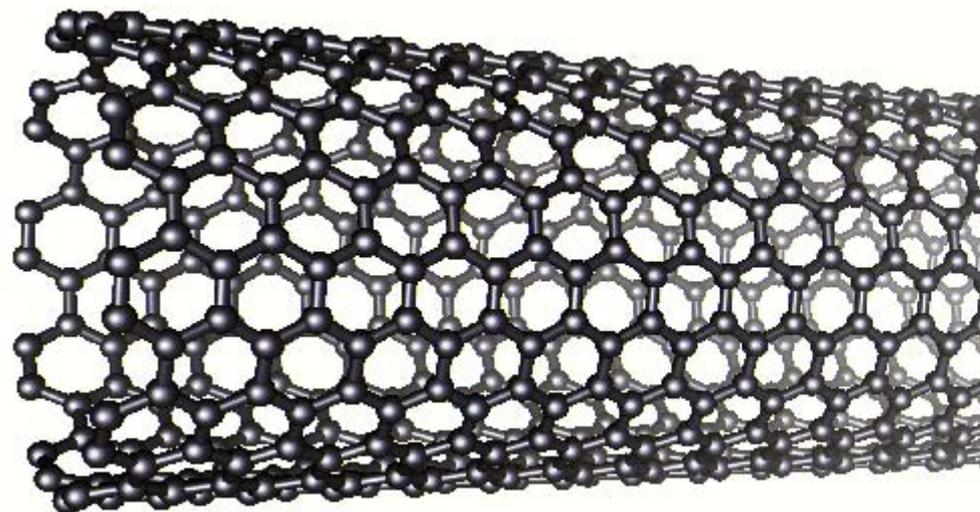
1g ~ 1円玉(アルミニウム)1個の重さ



答え

4. 地球から太陽まで

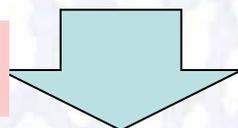
- 炭素原子40個で1周
- (長さ: 0.14nm)
- 1gの炭素の原子数は
- $= 5 \times 10^{22}$ 個
- 長さ $= 5 \times 10^{22} / 40 \times 0.14 \times 10^{-9}$ (m)
- $= 0.0175 \times 10^{13}$ (m)
- $= 175,000,000$ (km) $= 1.75$ 億km



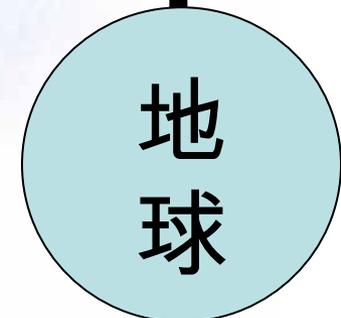
スペースエレベータ

- 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！

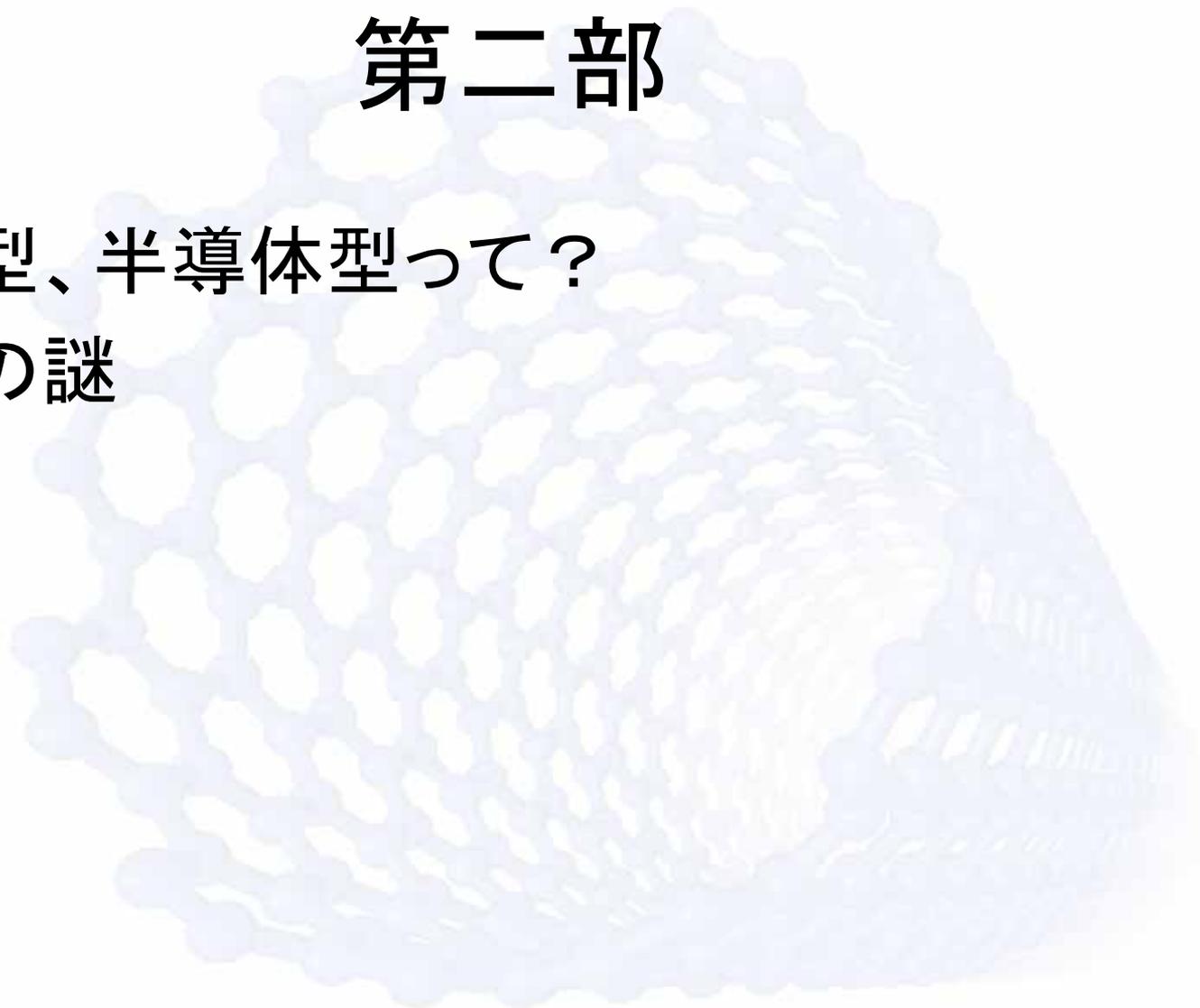


- 鋼鉄ワイヤー：25kmで破断
- ケブラー：400kmで破断
- SWCNT：2500 kmで破断

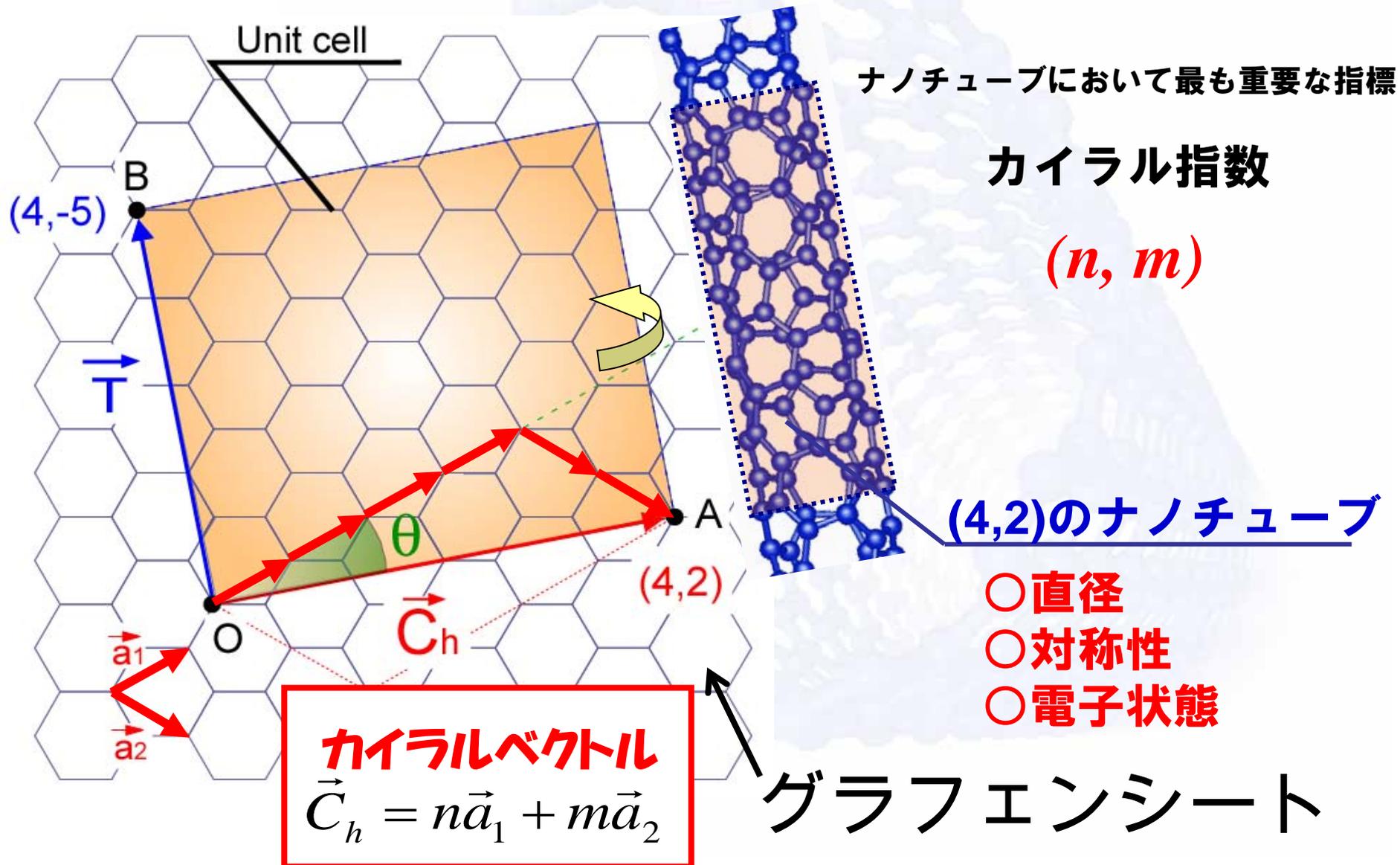


第二部

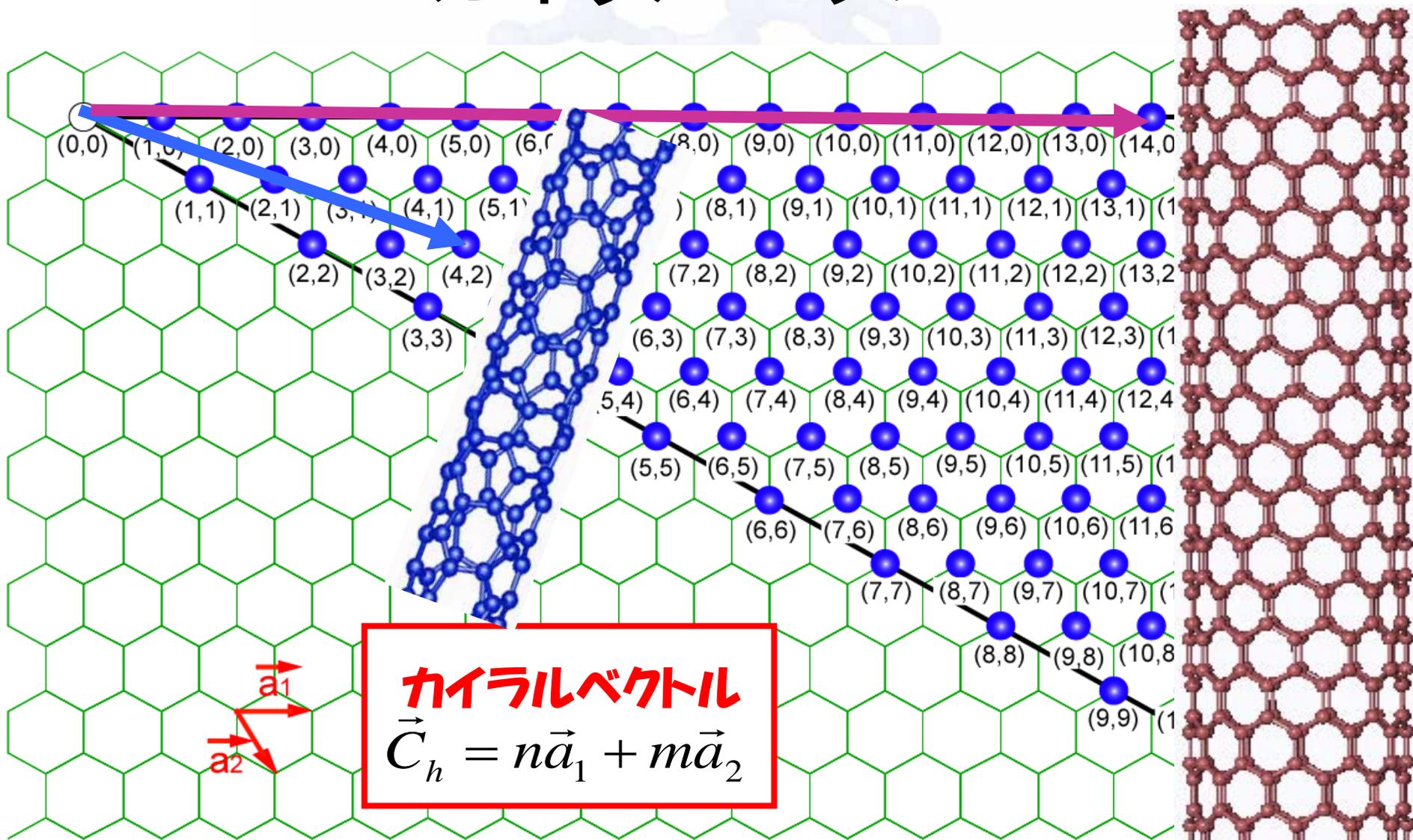
- 金属型、半導体型って？
- 虹色の謎



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

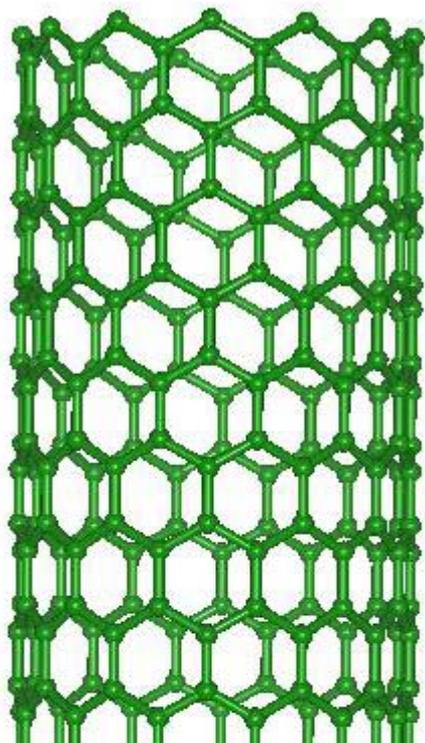


次の形のSWCNTは何型と呼ばれているでしょうか？

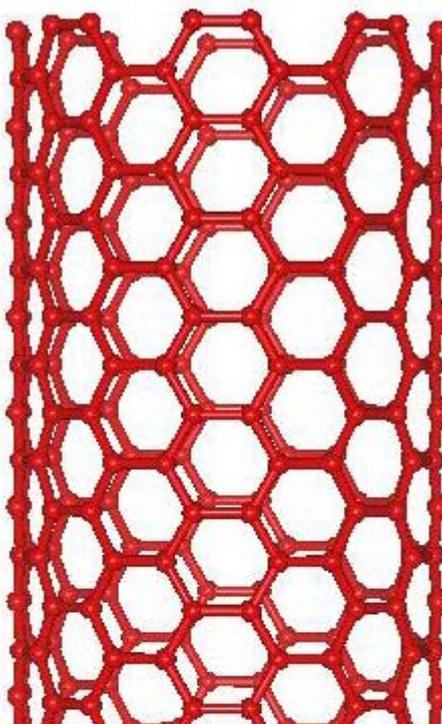
ジグザグ型

アームチェアー型

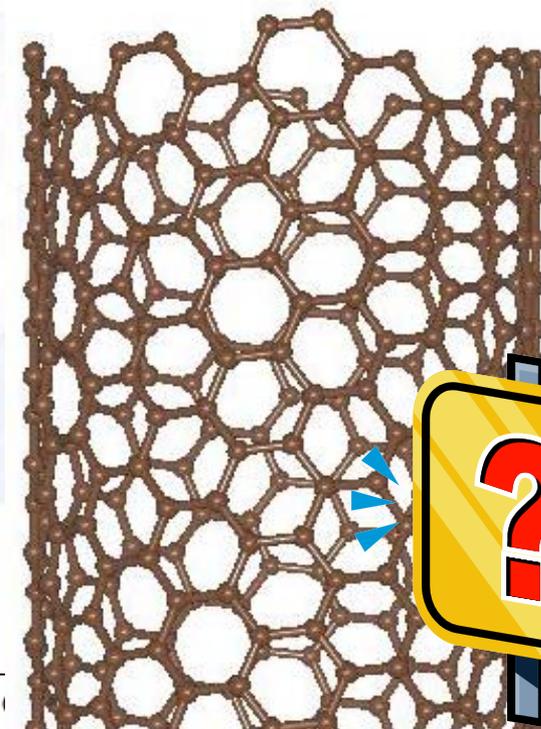
カイラル型



NATIONAL INSTITUTE



NOLOGY

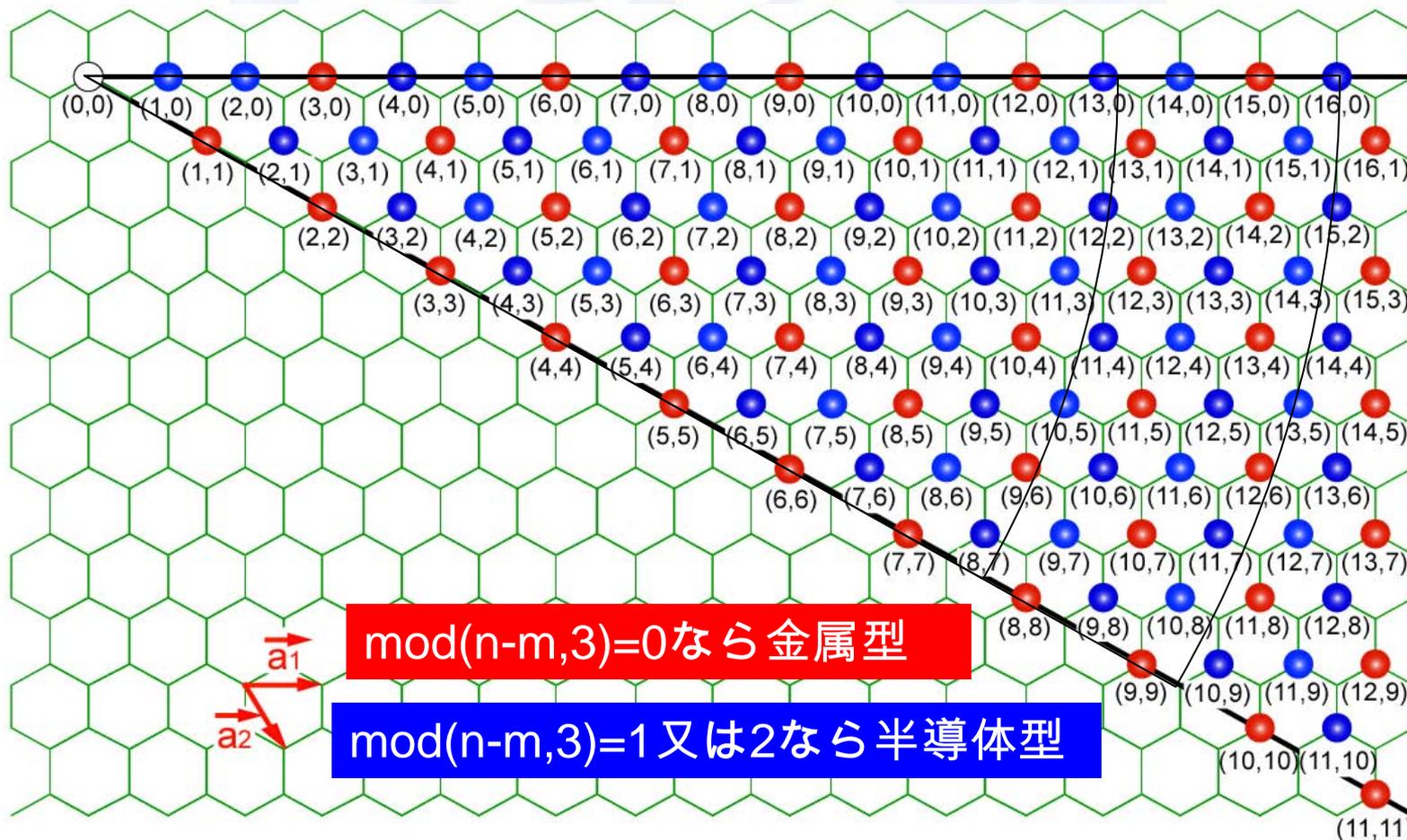


グラフェンを丸めるとどうなるの？

	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！！



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

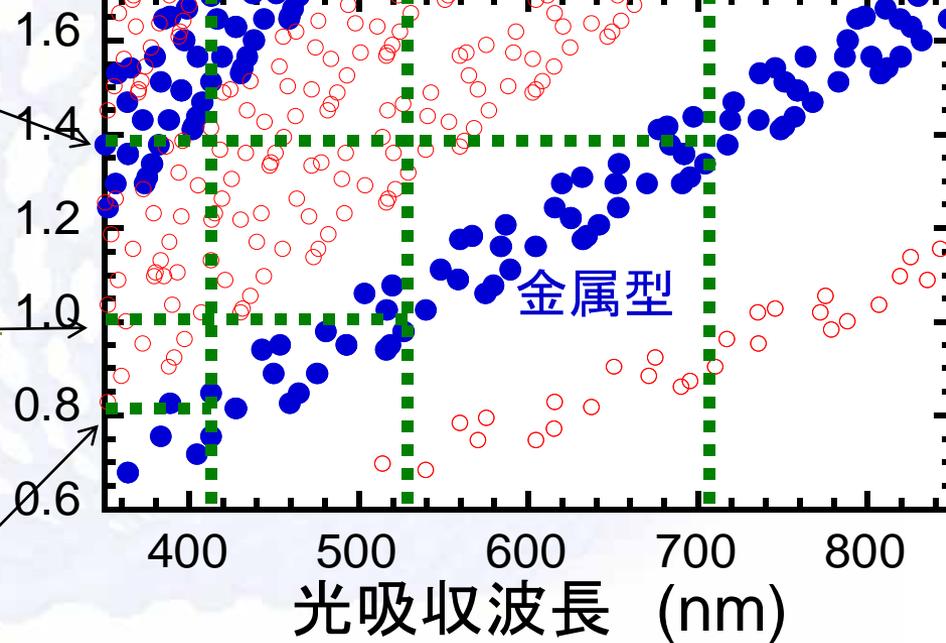
赤

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？

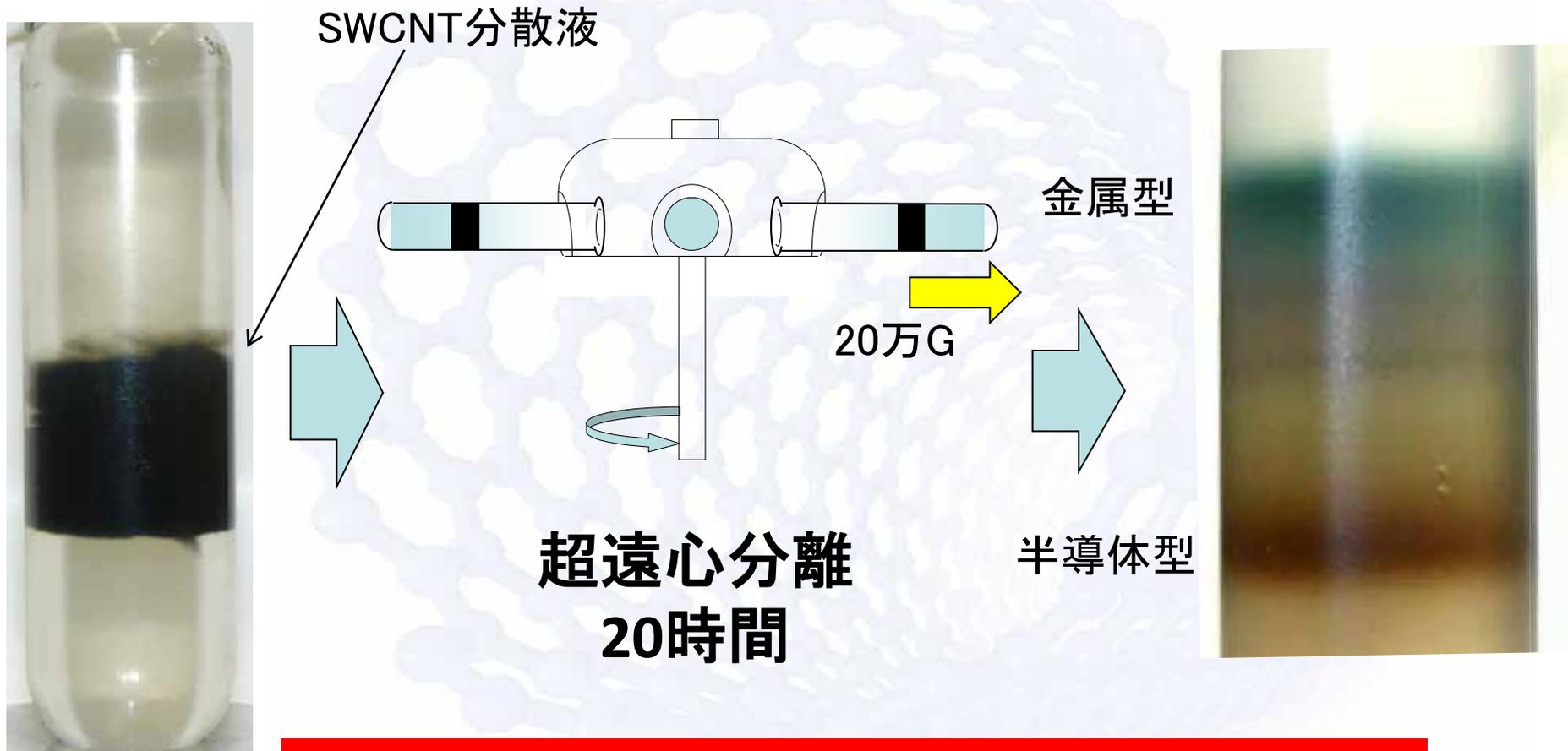
- 密度勾配超遠心分離法（アメリカで開発）

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）

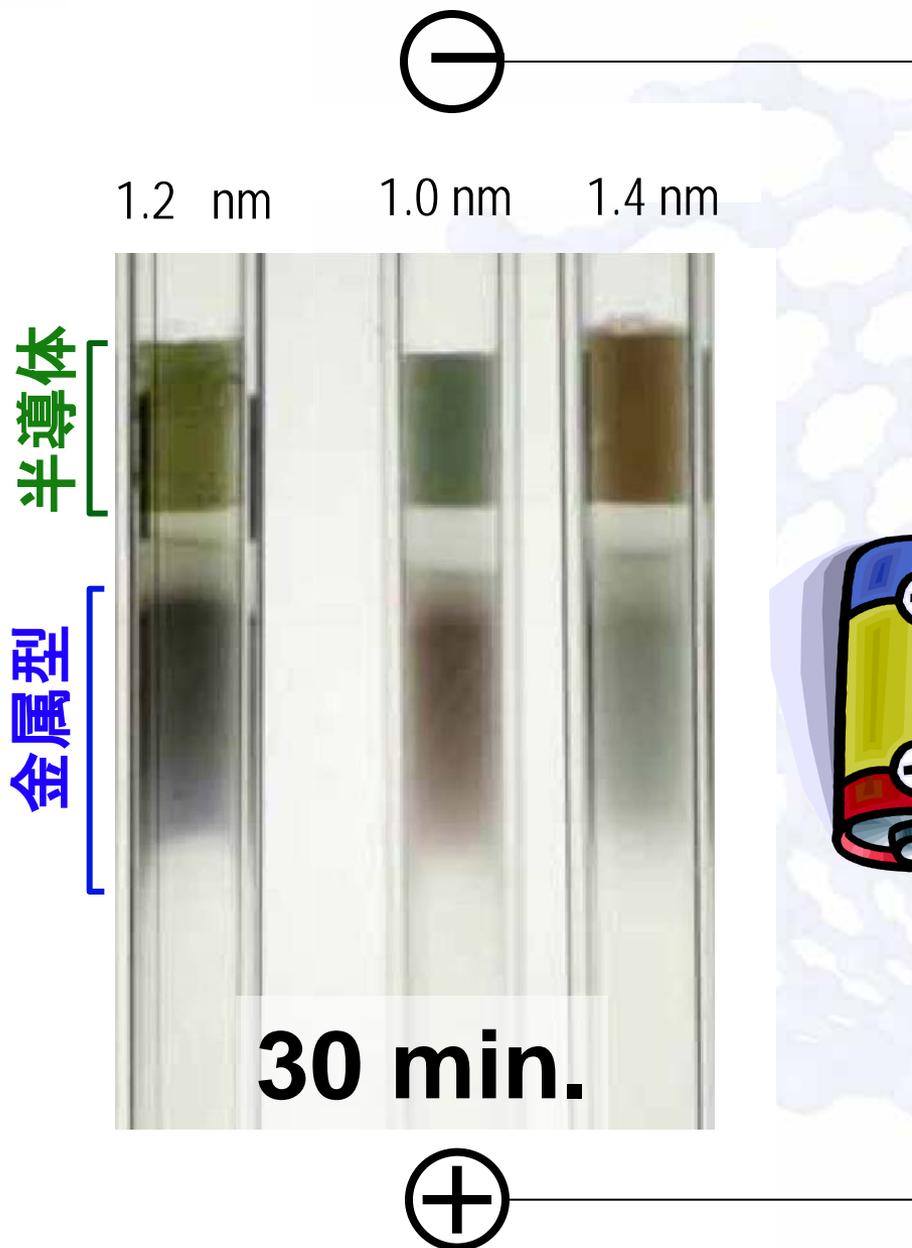
アガロースゲルに半導体型SWCNTがくっつく性質を利用して分離

密度勾配超遠心分離法の実際



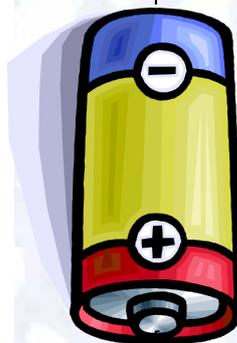
分離費用：800万円/g！

アガロースゲル 電気泳動



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！

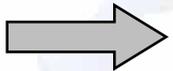


絞っても分離できます！

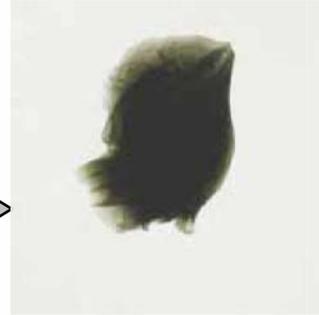
① 凍結



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

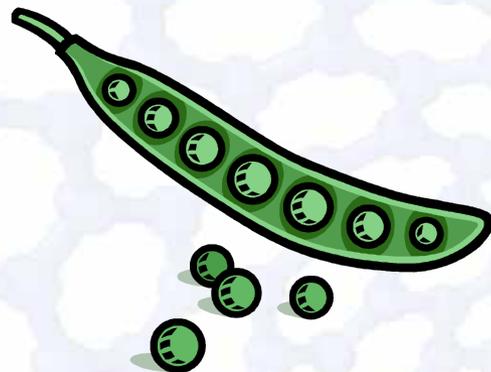
いろいろな色のSWCNT



第三部

- SWCNTの中に何か詰めてみたい！
- そして、応用へ

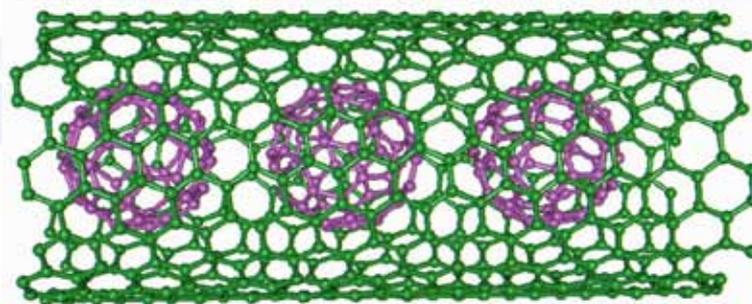
最初は偶然に見つかった！



えんどう豆
(ピーポッド)

米国ペンシルベニア大
Nature (1998)

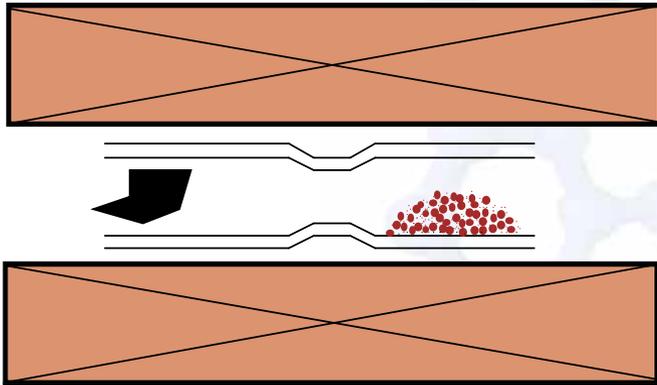
C₆₀-ピーポッド



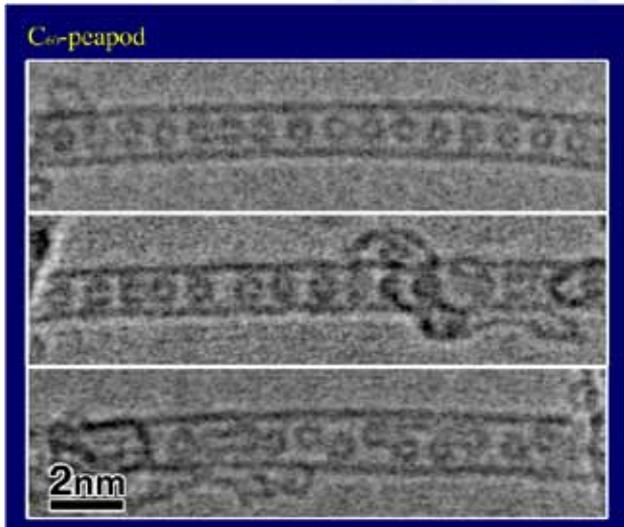
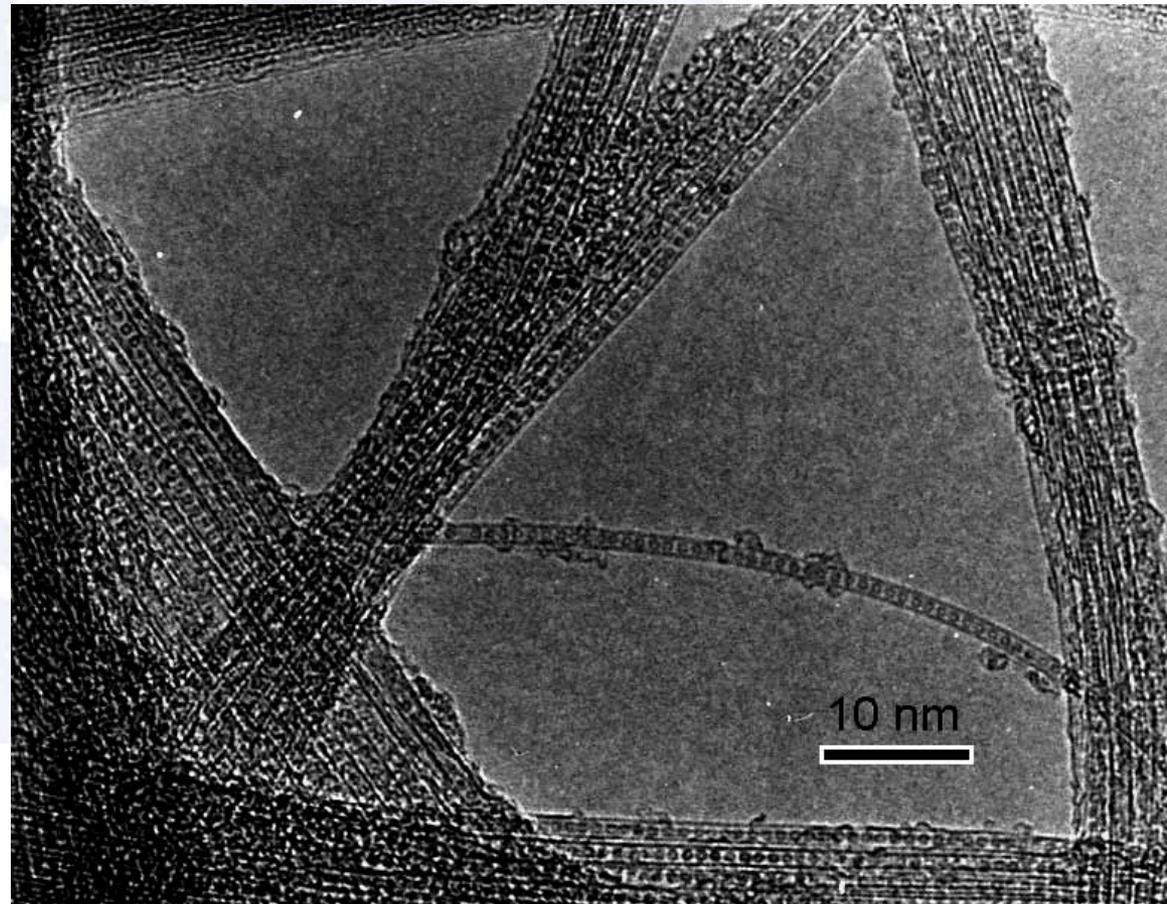
C₆₀-ピーポッドの作製法



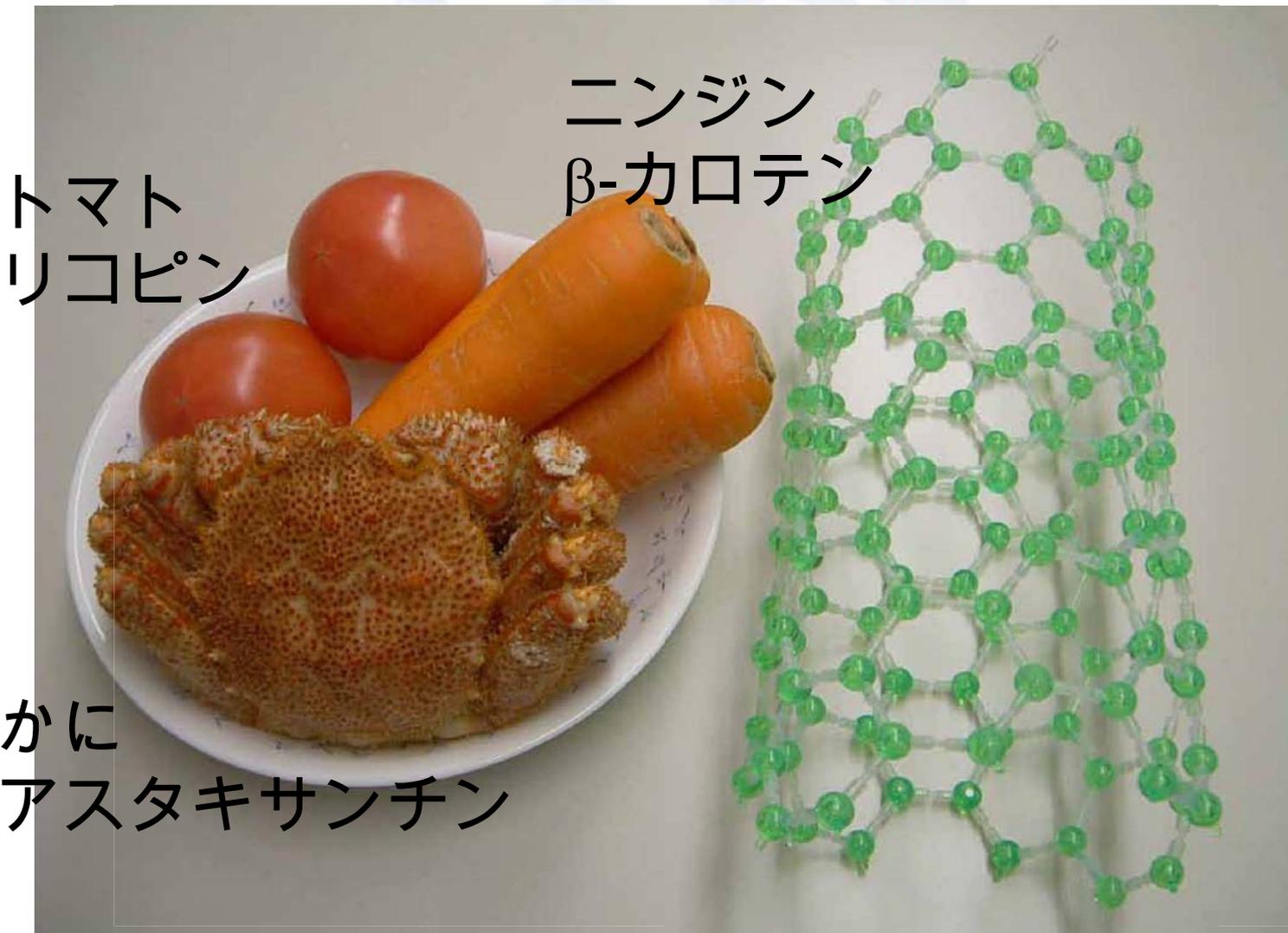
650 °C for 2 ~ 6 h



TEM写真

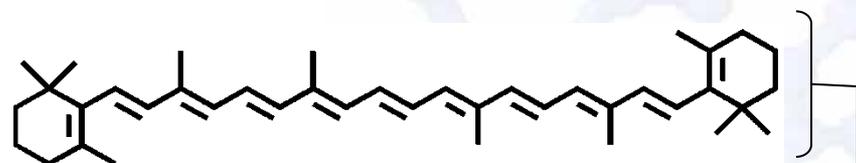


じゃあ、β-カロテンやリコピンも入る？



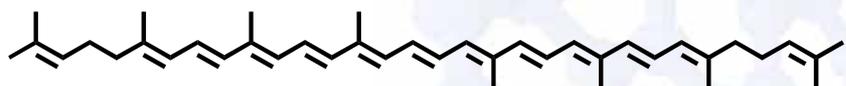
カロテノイドの構造

分子構造

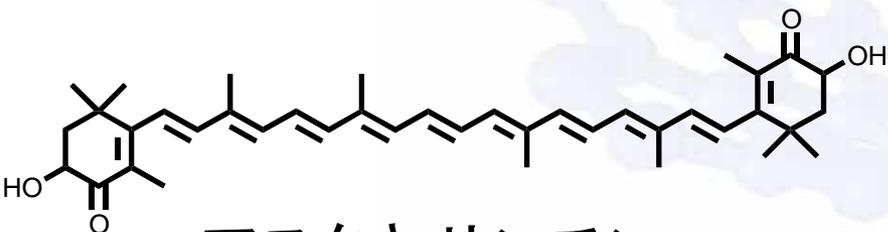


β-カロテン

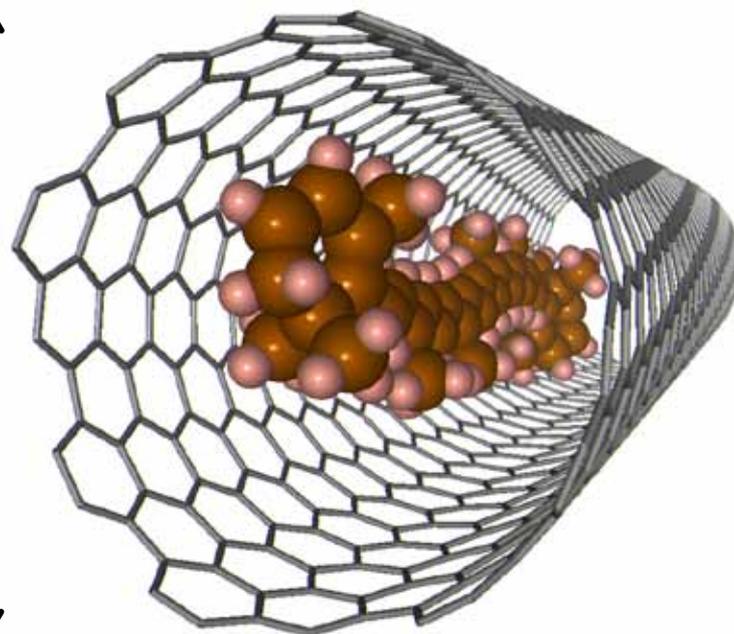
~ 0.3 nm



リコピン



アスタキサンチン



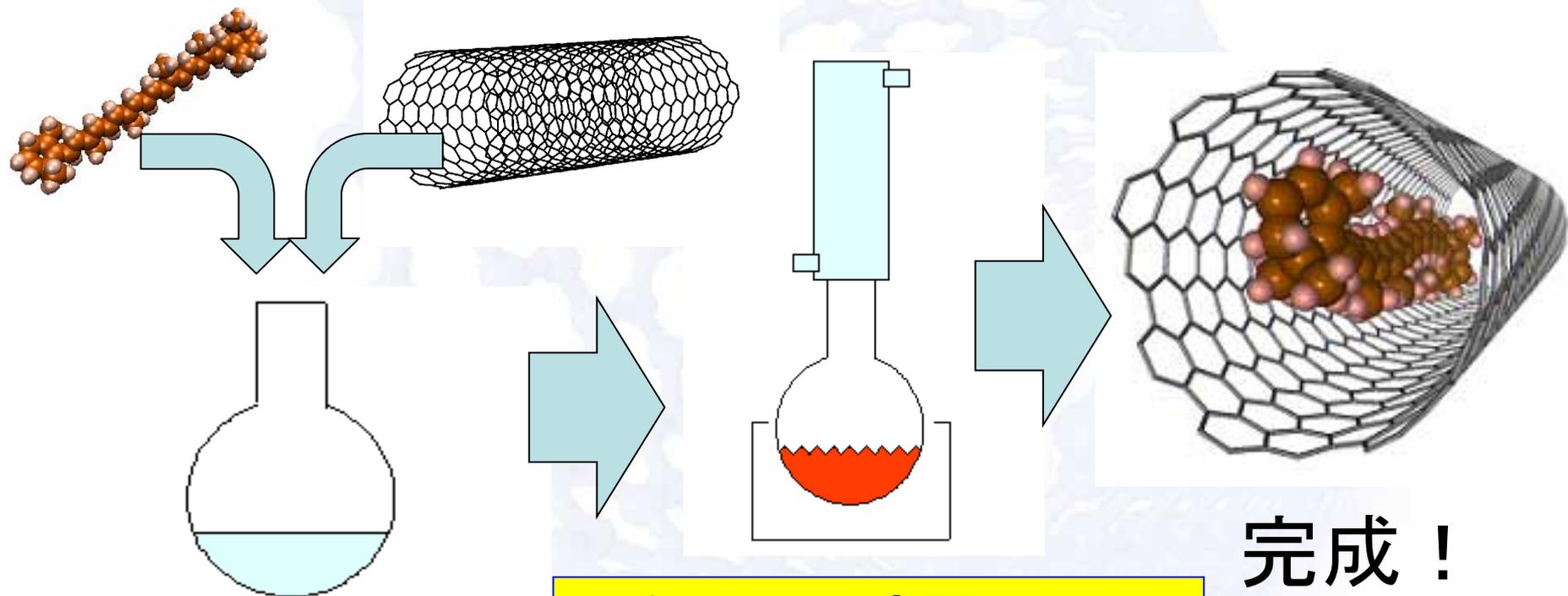
直径 ~ 1.4 nm

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



β -カロテン 穴あき SWCNTs



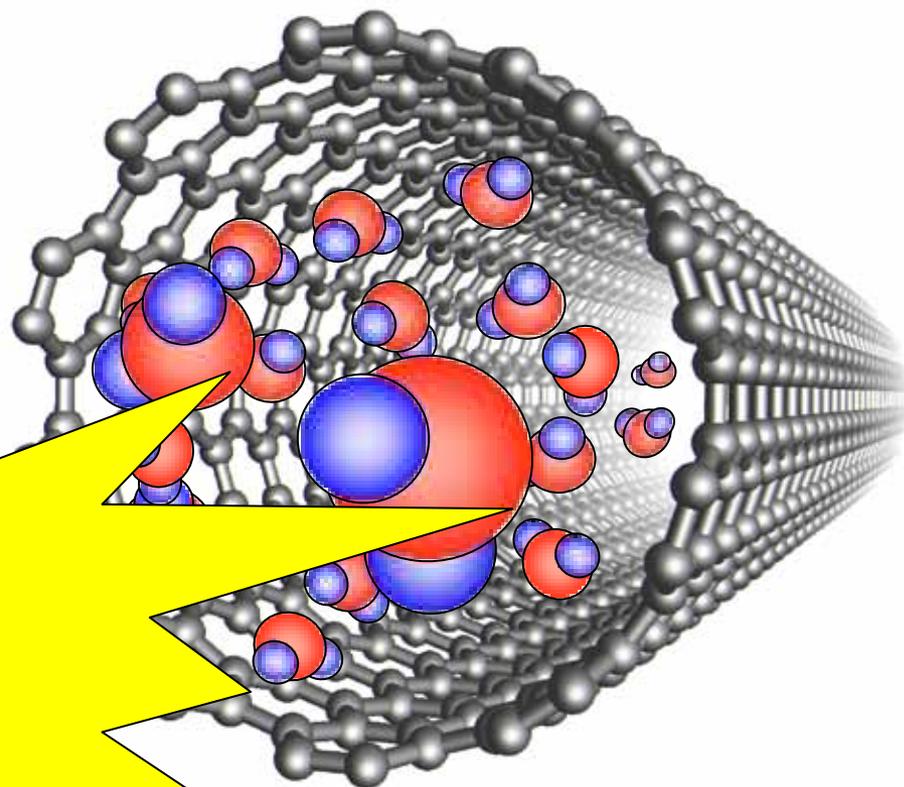
ヘキサン

**70°C で10時間
窒素雰囲気、遮光**

完成！

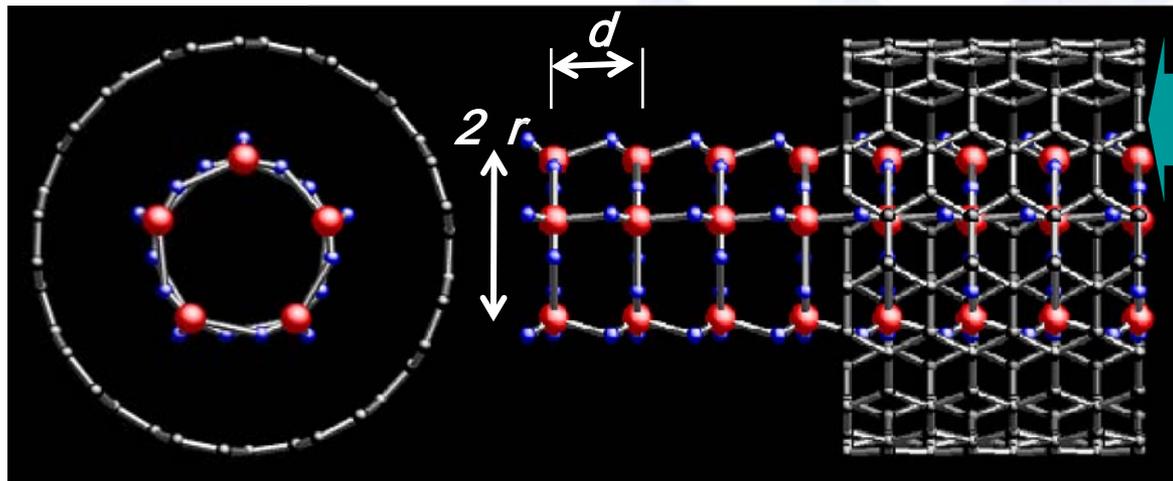
SWCNTへの水の内包

- 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



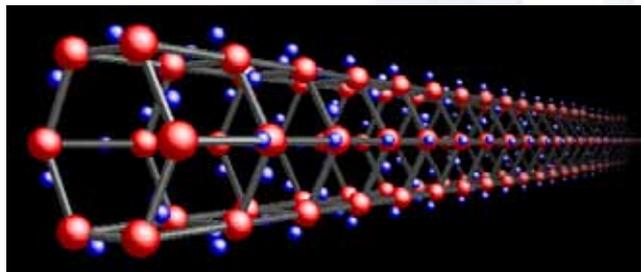
なんと、水は
SWCNTの中で
新しい形の氷を
作る！

発見された 4 種類のアイスナノチューブ

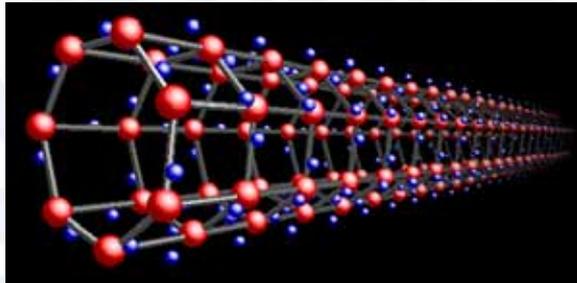


室温アイス
ナノチューブ

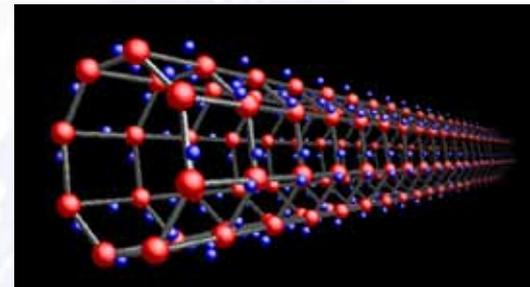
$n=5$
 $d=0.288\text{nm}$, $2r=0.476\text{nm}$
 $T_m=300\text{K}$



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

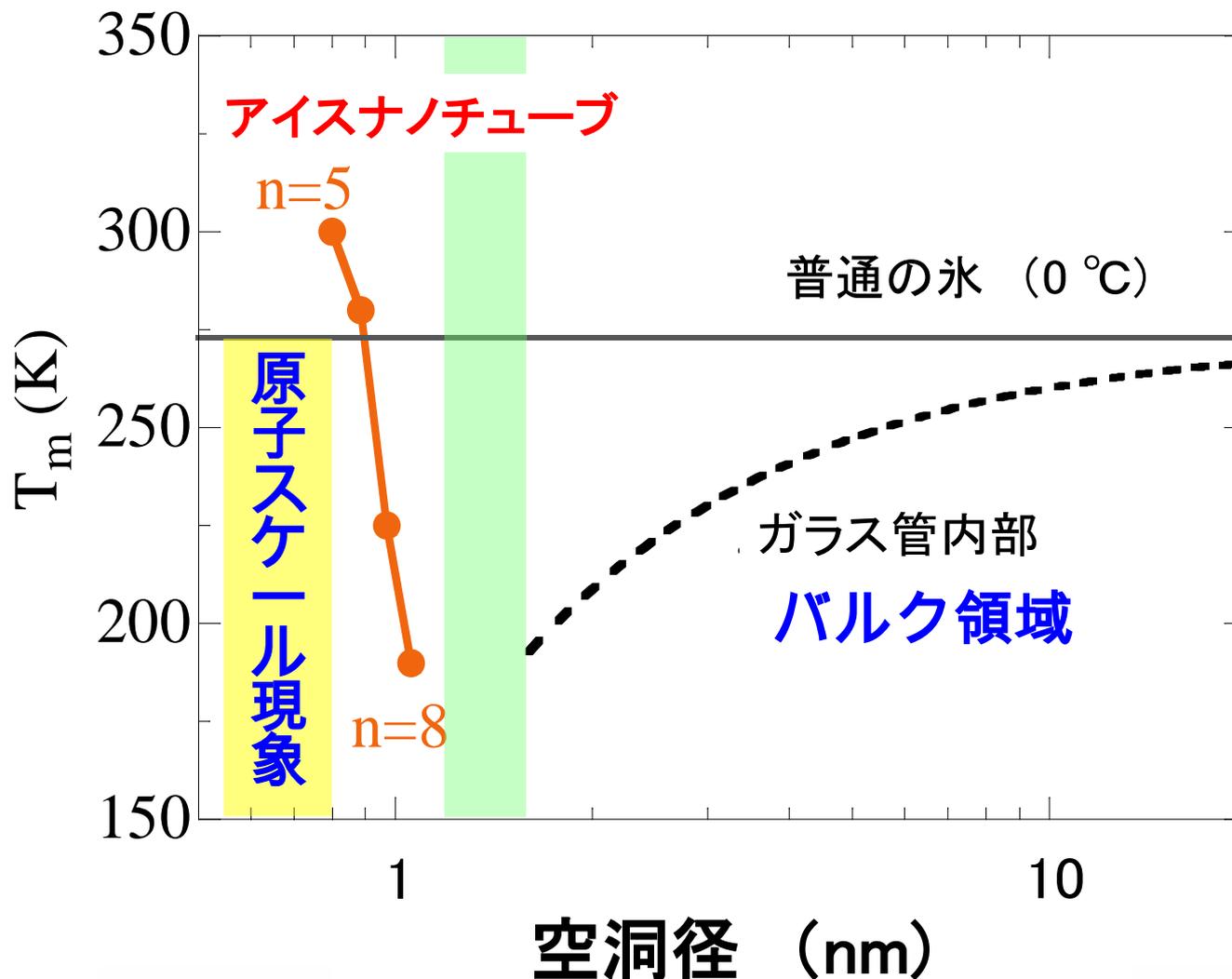


$n=7$
 $d=0.290\text{ nm}$, $2r=0.645\text{nm}$
 $T_m=220\text{K}$



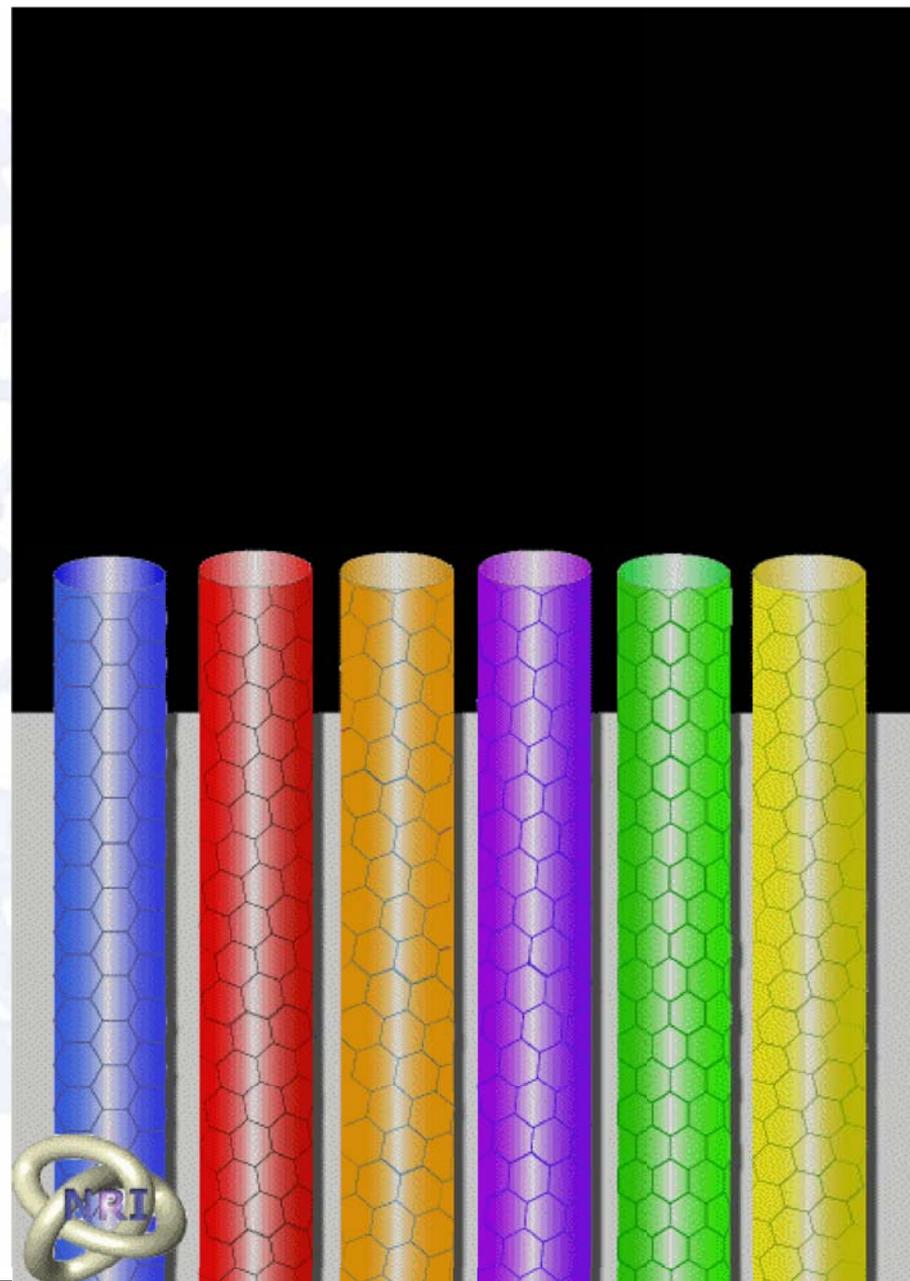
$n=8$
 $d=0.294\text{nm}$, $2r=0.732\text{nm}$
 $T_m=190\text{K}$

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。

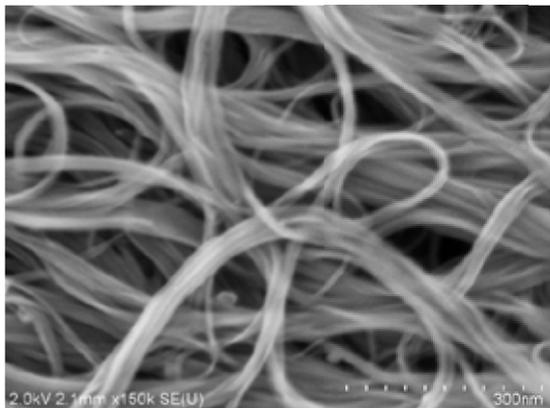


SWCNT 1本でトランジスタになる

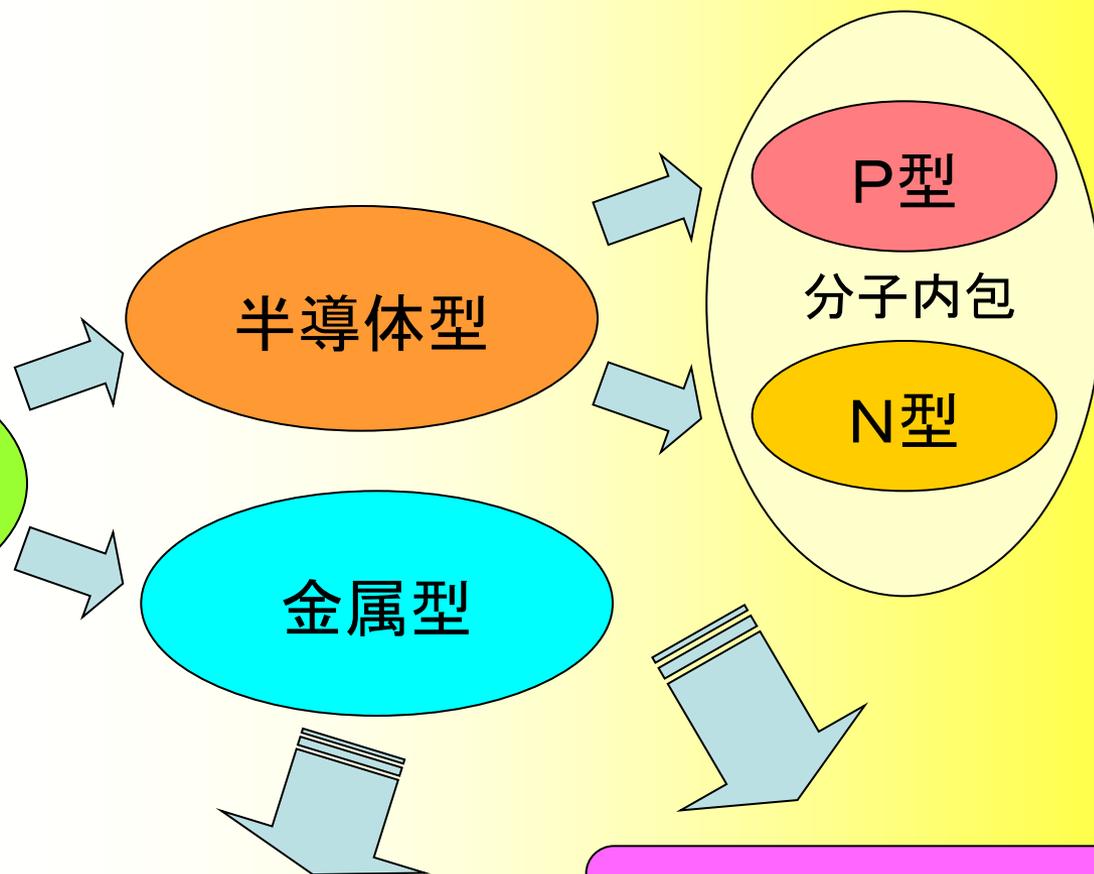
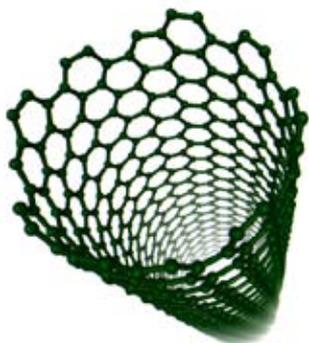
- 超微小サイズのトランジスタ
- 超集積回路の可能性

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)

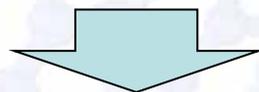


透明導電膜

集積デバイス

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！

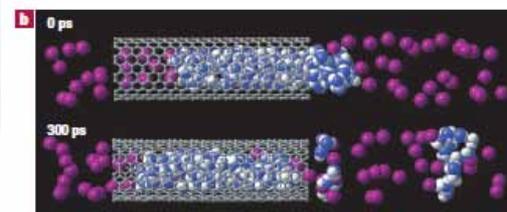
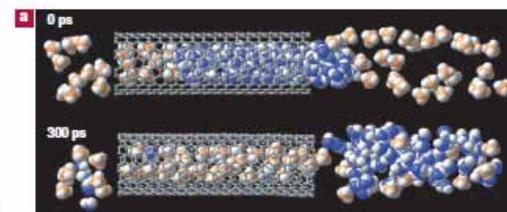
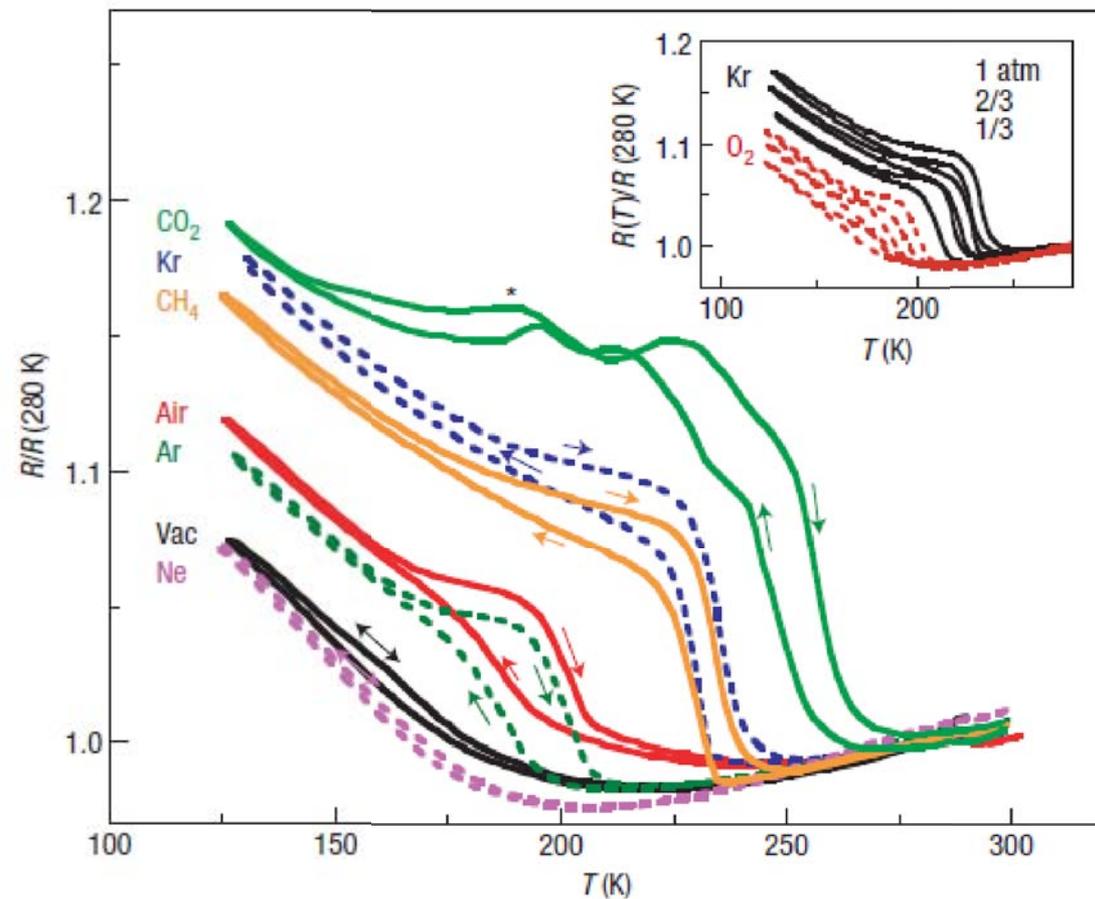


SWCNTの薄膜を、透明導電膜としてITOの代用

- 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

