

第1章 カーボンナノチューブの作製／成長

1 種々のカーボンナノチューブ合成法の特徴と課題

丸山隆浩*

1.1 概論

カーボンナノチューブ (Carbon Nanotube : CNT) の合成法は、フラーレン (図1) の合成法を改良したものと、カーボンファイバー (炭素繊維) の合成法の流れをくむものの主に2つに分かれる。アーク放電法とレーザ蒸発法は前者であり、化学気相成長 (CVD) 法は後者にあたる。最初に発見された CNT はアーク放電法により合成されたものであるが、現在は CVD 法が主流となっている。その他、レーザ蒸発法や、数は少ないが液相法や SiC 表面分解法による CNT の合成も報告されている。多くは単層カーボンナノチューブ (Single-walled carbon nanotube : SWCNT) と多層カーボンナノチューブ (Multi-walled carbon nanotube : MWCNT) (図1) のどちらも合成が可能であるが、SiC 表面分解法では MWCNT しか得られない。また、レーザ蒸発法は基本的には SWCNT の合成手法である。以下で各合成法を紹介したのち、最後にそれぞれの利点と課題について述べる。なお、MWCNT の場合、カーボンファイバーとの区別が曖昧であるが、ここではおおむね直径が 100 nm 以下 (主に数 nm~数十 nm) のものを MWCNT と

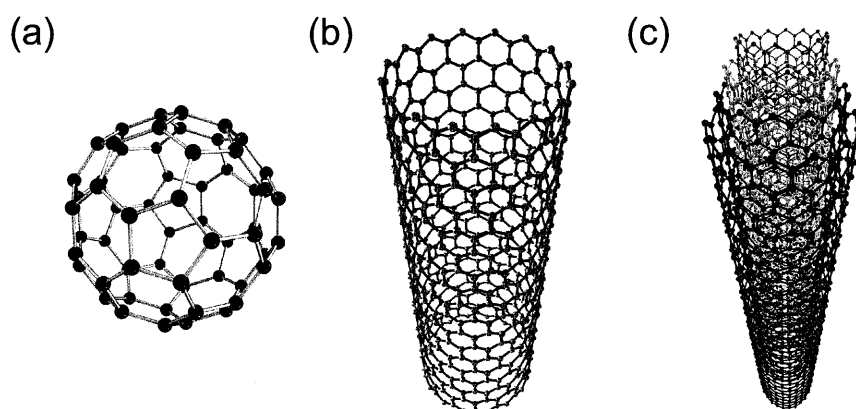


図1 (a)フラーレン (C₆₀), (b)単層カーボンナノチューブ (SWCNT), (c)多層カーボンナノチューブ (MWCNT) の模式図

* Takahiro MARUYAMA 名城大学 理工学部 応用化学科 ;
ナノマテリアル研究センター 教授

第2章 分離・分散と複合材料

1 糖鎖化学を利用したカーボンナノチューブの分散・分離技術

吉田和紘^{*1}, 野々口斐之^{*2}

1.1 はじめに

カーボンナノチューブ (CNT) は直径数 nm, 長さ数 μm の高アスペクト比を持ち, 炭素の sp^2 結合によって構成されている。これらの特徴は高い機械的強度, 化学的安定性などを CNT に与える。またグラフェンシートが円筒状に巻かれた構造を持ち, この巻き方 (カイラリティ) によって CNT は半導体的または金属的な電子構造をもつ。この構造由来の輸送特性を十二分に引き出すために CNT 単分散法やカイラリティ識別法が求められる。これまでに多くのカイラリティ選択的分散法が提案されているものの, 依然としてスケーラビリティなどにおいて課題が残されている。また CNT の有機溶媒中への分散は発展途上であり, CNT の機能性材料応用の障害となっている。本稿では著者らが近年取り組んでいる有機溶媒中への CNT 分散, 機械学習による溶媒構造因子の推定, 高純度な半導体性 CNT 分散法の開発について紹介する。

1.2 カーボンナノチューブの分散について

CNT はチューブ間に働く van der Waals 力によってバンドルを形成し, 多くの溶媒にたいして不溶である。分散性向上を目指して様々な方法が検討されてきた¹⁾。分散法を大別すると物理的分散法, 化学修飾分散法に分けられる (図 1)。物理的分散法では一般的に CNT に対し超音波処理を施すことによって CNT のバンドルを解き, 分散させる。この際に CNT へ吸着性を示す分散剤と一緒に処理することで, 長時間安定な CNT の単分散が実現する。化学修飾分散法では CNT 表面に化学官能基を導入することで CNT-溶媒間の親和性が向上する。また官能基が立体障害として働くため, CNT 同士の van der Waals 力による凝集を防ぐ役割も果たす。しかし, この方法では同時に CNT 内の sp^2 結合が高頻度で切断される。CNT の π 共役構造が切断される, すなわち結晶性が低下することで電気伝導性など CNT の持つ特性が損なわれる。これらのことを考慮して用途に応じた分散方法を選択することが重要である。とくにカイラリティに由来する半導体性電子構造やその電子輸送性に着目する場合, CNT へ過度に欠陥が導入されない分散プロセスが望ましいと考えられる。

* 1 Kazuhiro YOSHIDA 京都工芸繊維大学 大学院工芸科学研究科 物質・材料化学専攻

* 2 Yoshiyuki NONOGUCHI 京都工芸繊維大学 材料化学系 准教授

第3章 機能と応用

1 錯体化学の概念を駆使したカーボンナノチューブのp型ドーピング

河崎佳保^{*1}, 堀家匠平^{*2}

1.1 はじめに

カーボンナノチューブ (CNT) は熱電素子, トランジスタ, 太陽電池などへのデバイス応用が期待される。これらのデバイス応用にはメジャーキャリア種 (ホールまたは電子) ならびにそのキャリア密度の制御による p/n 接合の最適化が求められる。ドーピング状態の制御にはドーピングが有効な手段である。主にドーパントの表面吸着により電荷注入を行う化学ドーピングと, CNT 中の炭素骨格に他の元素を導入することで電子の過不足状態を作る格子置換による方法がある。我々はこれまでに多数の報告例がある化学ドーピングに注目した。p 型ドーパントとしてはプロトン酸, ハロゲン, AuCl_3 , n 型ドーパントとしてはアルカリ金属, アミン系化合物等が挙げられる。

一方, デバイスの信頼性のためには, ドーピング状態の安定性, 特に耐熱性が重要な開発要素となる。例えば, 熱電素子では発電原理上, 熱源に設置して用いられ, トランジスタでは電流印加に伴いジュール熱が発生し, 太陽電池では受光に伴う発熱が生じる。このように, ドーピング状態の保持特性は重要な指針であるにも関わらず, 高温下での安定性評価まで含めて検証した事例は数少ない。さらに安定性を確保する目的においては, ドーピング状態の安定化にまつわるメカニズムの解明も必要となる。

本節では, 錯体化学の概念を駆使した CNT の p 型ドーピング状態の安定性メカニズムに関する検証例のほか, 『イオン交換』による安定化技術の開発に関する研究成果を紹介する。

1.2 p 型 CNT における錯体化学

1.2.1 錯体化学とドーピング

化学ドーピングでは CNT とドーパント間の電荷移動相互作用によって CNT 中に電荷が誘起される (図1)。p 型ではホールが, n 型では電子が注入される。CNT に導入された電荷を補償するため, p 型 CNT には酸化剤 (Ox) 由来のアニオン (Ox^-) が, n 型 CNT には還元剤 (Red)

* 1 Kaho KAWASAKI 神戸大学 大学院工学研究科 応用化学専攻 博士課程前期課程

* 2 Shohei HORIKE 神戸大学 大学院工学研究科 応用化学専攻, 環境保全推進センター
准教授

7 単層カーボンナノチューブのヨウ素内包を利用した二次電池，太陽光水素生成

石井陽祐^{*1}，川崎晋司^{*2}

7.1 はじめに

単層カーボンナノチューブ (SWCNT) が C_{60} 分子を内包できることはよく知られている (図 1)¹⁾。図 1 の構造はあたかも C_{60} 分子が“豆”で，SWCNT が“さや”のように見えることから“peapod (さやえんどう)”と呼ばれるようになった。この peapod という物質，あるいは SWCNT の内包という現象は多くの研究者の興味を惹くことになり，関連物質の合成が多数報告された^{2~6)}。多数の論文が発表されるようになると peapod という用語の示す物質が C_{60} 分子を内包した SWCNT なのか，他の分子を含めた分子内包 SWCNT なのかがややあいまいになった。混乱をさけるためには何を内包した SWCNT なのかを明示するように例えば C_{60} -peapod のように表記するのが推奨される。

当初は構造的興味に比重が大きいうように思われた分子内包 SWCNT であるが，徐々にその物性にも関心が向けられるようになっていった。これまでに分子内包 SWCNT 電池電極性能，光触媒性能，熱電変換性能などについて興味深い報告が行われている。私たちはこれまでにさまざまな分子内包 SWCNT の電池電極特性を評価してきた (図 2)^{7~18)}。本稿ではヨウ素内包 SWCNT の電池電極特性について最近取り組んでいる研究を紹介する。ヨウ素内包 SWCNT を電池電極として利用する際にはもちろんヨウ素のレドックス反応を電極反応として使うのだが，一段階のレドックス反応ではなく多段階のレドックス反応を利用する研究を進めている¹¹⁾。これにより高容量・高電圧な二次電池の開発が可能になる。また，高電圧二次電池では水の電気分解のために水溶液電解液が使用できないのが一般的であるが，濃厚水溶液電解液の広い電位窓を利用すると安全な水溶液二次電池ができる。本稿ではヨウ素内包 SWCNT の二次電池だけでなく，SWCNT がヨウ素を内包することを太陽光水素生成にも利用できることを解説する。

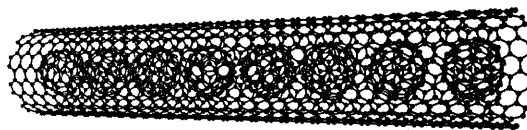


図 1 C_{60} 分子を内包した SWCNT (C_{60} -peapod)

* 1 Yosuke ISHII 名古屋工業大学 大学院工学研究科
工学専攻カーボンニュートラルプログラム 准教授

* 2 Shinji KAWASAKI 名古屋工業大学 大学院工学研究科
工学専攻カーボンニュートラルプログラム 教授