

プロムナード

C₆₀・ナノチューブ研究の30年と 今後の展望

齋藤 理一郎*

『まてりあ』60巻記念企画として、60にまつわる炭素分子 C₆₀ とナノチューブ研究の30年と展望をお話する。2020年は、1970年に大澤英二が C₆₀ を理論的に予言して50年になる。また今年2021年は、1991年に飯島澄男がナノチューブを発見して30年になる。金属学会にもなじみのある C₆₀ とナノチューブの研究の歴史を振り返り、今後の展望を述べる。

1. C₆₀ とナノチューブの発見

C₆₀ は60個の炭素原子からなる、人工的に合成された分子である。C₆₀ は、直径が1 nm であり、1つの分子は12個の5員環と20個の6員環からなる球状の分子である(図1)。1985年、英国で星間物質を研究するクロトーは、米国のライス大学に赴き、グラファイトをレーザ蒸発して星間分子クラスターを作る実験を行った。その結果、炭素原子数が60のクラスターだけが大量にできたが、その形はわからなかった。共同研究者のライス大学のスモーリーは、冷蔵庫からビールを取り出し TV のサッカーの試合を観戦したときに、原子数60の分子がサッカーボールと同じ構造であろうことを直感的に見出した。つまり、安定な分子の構造であるならば、サッカーボールのような対称性の高い形であると考えたのである。大胆にも彼らは、芝生の上にサッカーボールを置き写真を撮り、その写真を図1とする論文を投稿し、Nature に発表した。

カーボンナノチューブは、炭素原子の6方格子を円筒形に丸めてできた1次元の固体である(図2)。ナノチューブの直径も1~3 nm ぐらいであるが、長さは最大10 cm にもなるので、分子と呼ぶには長すぎる物質である。1991年10月、電子顕微鏡で微粒子を研究する NEC の飯島澄男は、C₆₀ を合成するためのアーク放電(大気圧下での放電、高温

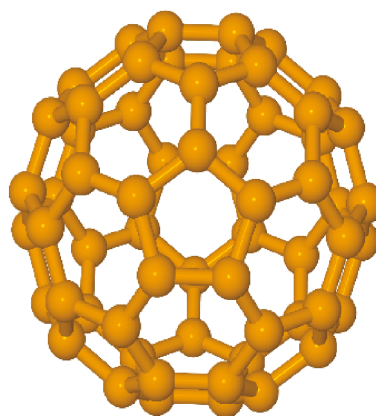


図1 C₆₀ 分子.

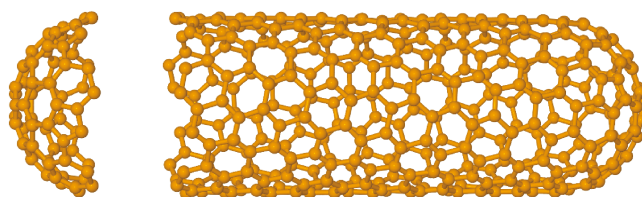


図2 カーボンナノチューブ。端は閉じている。

になる)装置に使われていた負極電極を観察して、多層カーボンナノチューブを発見、論文を Nature に発表した。アーク放電の電極にはグラファイトが用いられていて、放電によりグラファイトが蒸発して得られた煤の中に C₆₀ 分子があった。当時の学生は、鼻の穴の中を真っ黒にしながら煤を集め C₆₀ を精製していた。直流のアーク放電では、正極は蒸発とともに短くなるが、負極は短くならず、逆に付着物があ

* 東北大学理学研究科; 教授(〒980-8578 仙台市青葉区荒巻字青葉6-3)
 Perspective of C₆₀ and Nanotube Research; Riichiro Saito (Department of Physics, Tohoku University, Sendai)
 Keywords: fullerene, carbon nanotubes, nano-carbon, perspective
 2020年12月22日受理[doi:10.2320/materia.60.147]



図3 バックミンスターフラーの建築物(写真は2010年の著者)。

た。飯島は、名城大の研究室に捨てられていた使用済み負極の付着物を観測し、ナノチューブを発見したのである。

本解説では、この2つの科学の発見が、その後どういった展開をしたかをお話する。科学の発見は、長い時間の研究の果てに得るものは少なく、むしろ経験を積んだ科学者の直感によることが多い。上に述べた2つの発見の経緯も、決して偶然ではなく『ごく普通の科学の発見』といえるのである。また、すべての科学の発見は必ず過去からの科学の延長上にあり、発見前にも必ず歴史がある。まずは、2つの物質の歴史も遡ってみよう。

2. C₆₀ 発見以前の歴史

1985年のC₆₀ 発見から、C₇₀ 分子やその他の閉曲面分子が次々と発見された。これらの分子構造は、ドーム型の建築にすでに使われていて(図3)、ドーム型の建築家の名前、バックミンスターフラーをとって、フラーレンと呼ばれた。フラーレンは有機溶媒に溶かすことができ、液体クロマトグラフィーによって分離精製できるので、多くの研究者が、ゴールドラッシュのように新しい分子の発見と精製を目指していた。これに拍車をかけたのが、1990年のクレッチマーらによる、抵抗加熱法である。この方法は、真空容器中でグラファイトに電流を流し、加熱して得られる煤からC₆₀ を効率的に得る方法である。さらにこの方法は、前述のアーグ放電法によって、より高効率な合成ができるようになった。

スモーリーらは、Web ページ上に世界の研究の展開を載せて、急速に発展する研究を把握しようとした。特に、C₆₀ が1985年の発見以前に研究されていないかどうかを調べたところ、1970年に大澤英二が理論的にC₆₀ 分子構造の電子状態を計算して、日本語で論文を発表していることを見出した。1970年当時1 nm の分子の合成などは想像もできなかったであろうが、分子化学の延長としてC₆₀ の理論的研究が発見の15年前にあることは驚くべきことである。さらに歴史を遡れば、1825年のファラデーによる環状分子ベンゼンの研究が源流になる(Faraday: M. Phil. Trans. R. Soc. Lond. (1825), 115, 440. ダウンロード可能.)環状分子ベンゼンの

発見は、『端が無い輪状の分子』に色々な分子を自由な位置に修飾することを可能にし、無数の新規有機分子を創生した。フラーレンも、多種の機能分子の修飾が可能な『端が無い球状の分子』であり、フラーレンの発見は、新たな有機化学の扉を開いたのである。

3. ナノチューブの発見以前の歴史

ナノチューブの発見以前を遡ると、カーボンファイバー(炭素繊維)の研究がある。炭素繊維は、細長く強靱な繊維として今日広く応用されている工業製品である。細長いという意味ではナノチューブと同じであるが、原材料によっては、微視的な構造は円筒形とは限らない。1961年、大阪工業試験所の進藤昭男はPAN(ポリアクリロニトリル、化学繊維)ファイバーと呼ばれる代表的な炭素繊維を発見した。PANを高温処理(炭化)し、水素原子などを脱離し炭素繊維を得た。PANファイバーの結晶性は高いが、円筒形の構造ではない。1971年、信州大学の遠藤守信らは、炭化水素を鉄触媒で熱分解して得られた炭素繊維(気相成長炭素繊維、VGCF)を発表した。VGCFは、高温で炭素原子が鉄触媒と合金化した後、冷却に伴い析出してできた炭素繊維であり、多層の円筒構造をしている。1976年、フランスに行った遠藤は、電子顕微鏡像から構造が円筒形であると論文で主張した。電子顕微鏡像は、電子線が通る方向に原子が並ぶと黒く映るので、円筒構造であれば、1層に対して1対の平行線という形に見える。平行線が本当に円筒形であると言うためには、検証が必要であるが、円筒形の実験的検証は、前述の飯島の論文でなされることになる。ちなみに、炭化によって炭素繊維をつくる試みは、1892年エジソンによる京都の竹を炭化した白熱電球のフィラメントや、1890年ジョツンバーガーの気相成長炭素フィラメントの研究まで遡る。

飯島の発見の直前に、1990年12月のワシントンDCでのワークショップで、MITのミルドレッド・ドレッセルハウスが炭素繊維のレビューをしたとき、スモーリーが、『直径がC₆₀に匹敵する炭素繊維があるか?』という問いを投げかけた。翌1991年8月のフィラデルフィアの研究会で、ドレッセルハウスはC₆₀を半分切ってその間を円筒形のグラフェン(グラファイトの1原子層)をまいた構造に関する理論的報告をしている。

4. C₆₀ 研究の展開

さて、フラーレン研究は発見直後から、大きく3つの展開があった。1つめは、前述のフラーレンを分子修飾する有機化学である。フラーレン誘導体と呼ばれる物質群は、今日までどれぐらい合成され応用されたか想像もつかないぐらい多数ある。2つめはフラーレン内部(真空)に金属原子を入れる内包フラーレンの物理化学である。閉曲面によって、分子内部と外部という2つの空間ができるようになった。フラーレン合成時に、金属原子を入れる手法が開発され、金属の

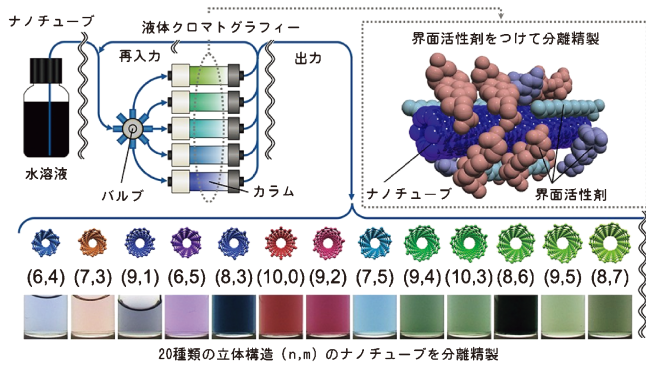


図4 立体構造で分離精製したナノチューブ(産総研 片浦弘道先生, 都立大 蓬田陽平先生の許可を得て転載).



図5 日本ゼオン(株)徳山工場・単層カーボンナノチューブ ZEONANO@SG101 の製造プラント外観(許可を得て転載).

電荷をフラーレンに移動したイオン化フラーレンや、化学的に反応性の高い(有害)な原子を封じ込めたりする機能をもたらした。3つめは、フラーレン分子性固体の物理学である。フラーレン分子間には、ファンデルワールス力のような弱い結合があり、分子を凝縮させると、分子性固体(分子が構成単位になる固体)を作る。例えば C_{60} 固体は、室温では分子が固体の中で回転をしていることが NMR の測定などでわかっている。NEC(現東工大)の斎藤晋らは、 C_{60} 固体の電子状態を計算し、半導体であることを見出した。さらに NEC(現東北大名誉教授)の谷垣勝己らは C_{60} 固体アルカリ金属をドーピングして、30K を超える超伝導体を発見した。炭素材料系の超伝導は、1980年代のグラファイト層間化合物(GIC)の超伝導以来である。ちなみに著者の博士論文(1985年)は GIC の研究であり、この頃から著者が直接見聞きした話になってくる。金属学会「まてりあ」にもフラーレン内包ナノチューブ(2001)やフラーレンナノウィスカー(2005)の解説記事があるので、馴染みが多いことであろう。

5. ナノチューブ研究の展開

1991年10月、著者はボストンの MIT に赴いた。当時は文部省在外研究という制度があり、10カ月間海外で研究ができた。MIT での10カ月の研究は、著者の人生を変えることになった。著者は、同じく在外研究で来た藤田光孝(筑波大・故人)とともに、単層のナノチューブの電子状態を計算し、ナノチューブは立体構造に依存して、金属にも半導体にもなることを見出した。特に半導体になることは、その後のナノチューブ研究において重要な知見となった。この成果は、同時に NEC の浜田典昭ら、京大の田中一義らも見出している。

1993年、飯島らは理論で予想した単層ナノチューブを合成した。1996年スモーリーらによって、化学気相合成(CVD)によってナノチューブの大量合成が成功し、サンプルは多くの研究者に提供された。1998年、オランダのデッカーらは、操作トンネル顕微鏡を用いて、『単層ナノチューブが立体構造に依存して金属にも半導体にもなる』という理論予想を実証した。1998年、著者らはナノチューブに関する

本を出版。ナノチューブ研究は、2000年を境に一気に拡大した。

21世紀に入ると、特定の立体構造のナノチューブが精製できるようになり、金属・半導体ナノチューブの分離、特定の立体構造のナノチューブの物性が測定できるようになった(図4)。分離と精製技術では、単層カーボンナノチューブに界面活性剤をつけ(図4右上)水溶液中に溶かし、液体クロマトグラフィーで分離することで得られる(図4左上)。ナノチューブの立体構造は、2つの整数(n, m)で記述されるが、図4下にあるように立体構造で分離したナノチューブは、さまざまな色を示す。これはエネルギーギャップが、ナノチューブの直径に反比例しているからである。

世界各国では実用化に向け、ナノチューブの大量合成が始まり、日本ゼオン(図5)をはじめ、多くの企業がナノチューブを製品として工業的に供給するようになった。その結果、多くの企業が参入し応用研究が展開した。中国精華大学のファンらは、ナノチューブ薄膜を合成し、スマホのタッチパネルに応用した。1000万台を超えるスマホにナノチューブタッチパネルが使われた。この結果、透明電極である ITO タッチパネルに用いられていた希少金属インジウムの価格に影響を与えた。

名古屋大の大野雄高らは、プラスチック上に半導体ナノチューブなど、すべて炭素材料で出来た集積回路を作成した(図6)。図6のような平面でない構造の上に集積回路がうっすら見える。さらに皮膚の上など、柔軟な構造上にも集積回路を作ることができ、シリコンデバイスにない特徴を有している。2019年マックスは半導体ナノチューブを用いた16ビット CPU を制作した。現有の64ビット CPU に比べれば規模も速度も小さいが、今後ナノチューブデバイスがシリコンデバイスの微小限界を超えて展開できる可能性を見せたことは、大きな歴史の一步といえる。

6. ナノカーボン研究の展望

C_{60} もナノチューブも、物質の単体としての性質より、素材として非常に多くの応用の可能性を秘めた材料である。東京大学の丸山茂夫らは、 C_{60} とナノチューブをそれぞれホー

