

素子材料基礎
第2講義
Oct. 26, 2011

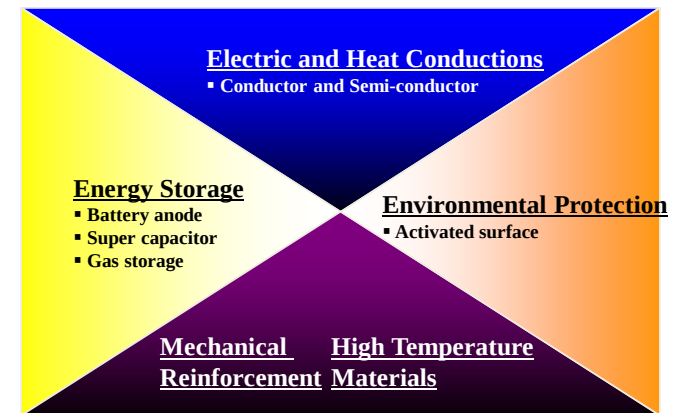
第4章 炭素物質の電子状態と 化学反応性

尹 聖昊

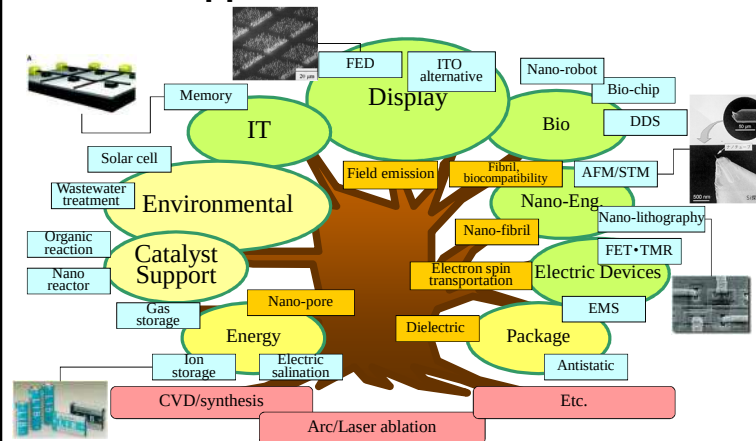
九州大学先導物質化学研究所

1

Characteristic Performances of Carbons



Applications of Carbons

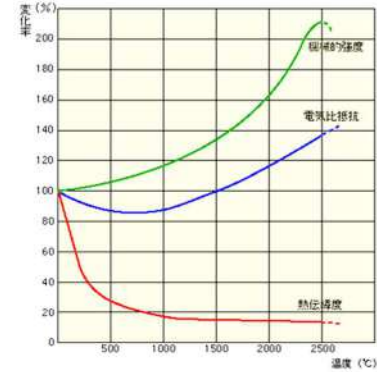


Characteristics of carbons

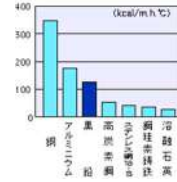
- Thermal stability
- High thermal and electric conductivities
SWNT, Diamond : 4000 W/mK, K-11
carbon fiber: 1100 W/mK
- Small heat expansion
- High thermal shock properties
- High chemical stability
- Abrasion and lubricant properties
- High mechanical properties

Thermal characteristics of carbons

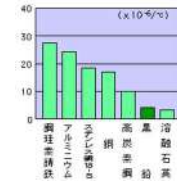
■黒鉛の温度依存性



■各種材料の熱伝導度



■各種材料の熱膨張係数



Bonding Hybridization	Allotropes	Derived and Defective Forms
SP ³	Cubic diamond	Diamond-like Carbon
SP ²	Hexagonal graphite	Poly-crystalline Graphite, Carbon Black, Coles and Activated Carbons, Carbon Fibers
SP ^{2+ε} rehybridization	Fullerene	Bucky Onions, Toroidal Structures, Acetylene Blacks, Nanotubes
SP ¹	Carbyne	

Carbon Allotropes

Ref.) Bourrat, X. Structure in Carbons and Carbon Artifacts. In: *Sciences of Carbon Materials*. Marsh, H.; Rodriguez-Reinoso, F., Eds., Universidad de Alicante, 2000. pp1-97.

表-1 各種炭素-炭素結合の結合解離エネルギーと結合距離¹⁾

化合物	結合解離エネルギー (kcal/mol)	結合距離 (Å)
H ₃ C-C ₃ H	88	1.53
H ₂ C=C ₂ H	163	1.34
HC≡CH	198	1.21

表-2 炭素同素体の種類²⁾

結合の種類	配位数	炭素同素体
sp	2	カルビン (ポリイン, クムレン)
sp ²	3	グラファイト (六方晶, 炭素体品)
sp ³	4	ダイヤモンド (立方晶, 六方晶, 炭素体品*)
		ダイヤモンド多形体 (6H, bc-8*など)
		ダイヤモンドライクカーボン (DLC), i-カーボン
イオンまたは金属的	6	黒鉛立方晶*, β-スズ型*
	8	体心立方晶*
	12	面心立方晶*, 六方最密充填*

* 実例

表-4 IV族sp³立方晶体の性質⁴⁾

性質	ダイヤモンド	β-SiC	Si
格子定数 (Å)	3.567	4.358	5.430
密度 (g/cm ³)	3.515	3.216	2.328
熱膨張率 (×10 ⁻⁶ /°C)	1.1	4.7	2.6
融点 (°C)	4000	2540	1420
バンドギャップ (eV)	5.45	3.0	1.1
キャリア移動度 (cm ² /V·s)			
電子	2200	400	1500
ホール	1600	50	600
熱伝導率 (W/cm·K)	20	5	1.5
硬度 (kg/mm ²)	10000	3500	1000

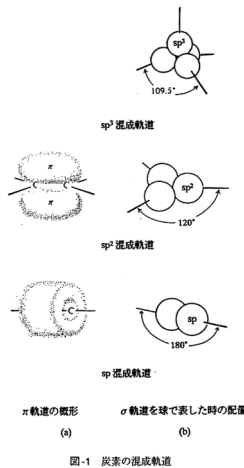


図-1 炭素の混成軌道

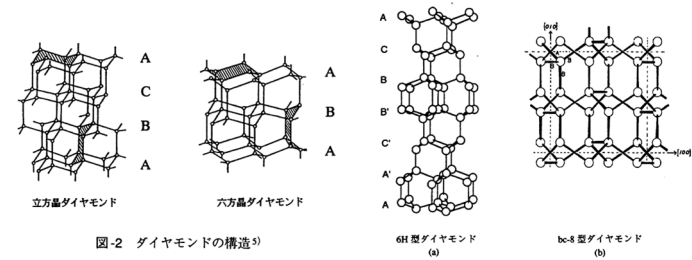


図-2 ダイヤモンドの構造³⁾

図-3 6H型およびbc-8型ダイヤモンド多形体の構造^{5), 8)}

Molecular structures of graphite

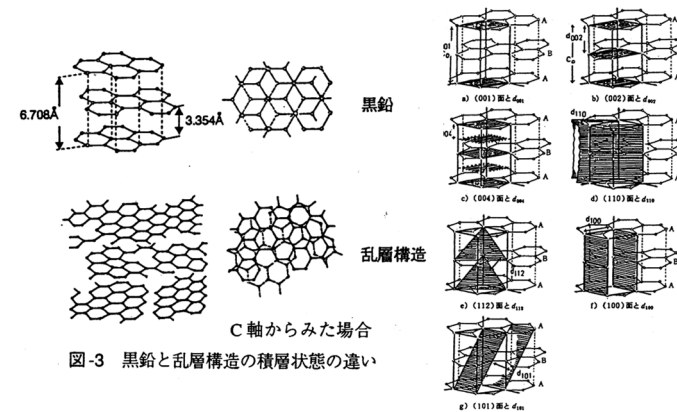
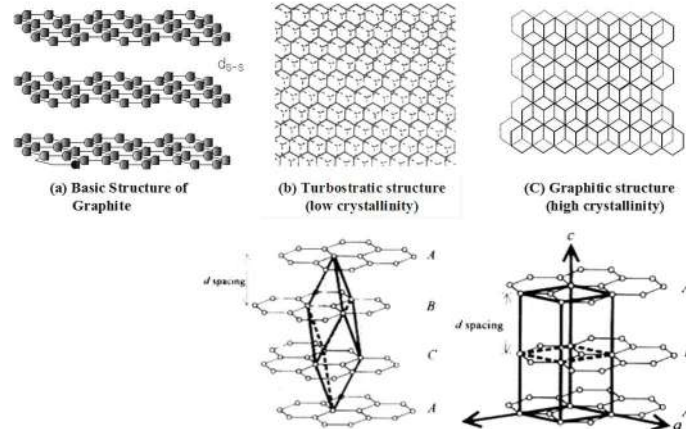


図-2 六方晶系黒鉛の格子面

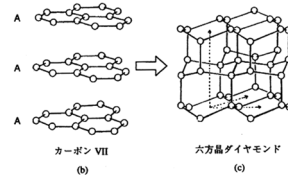
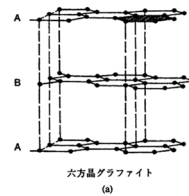


図-4 グラファイトの構造およびダイヤモンドへの転換イメージ¹²⁾

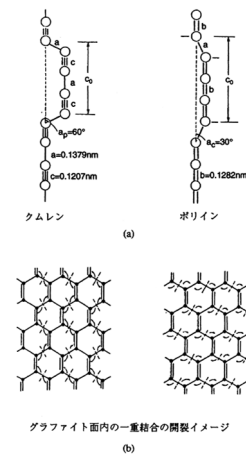
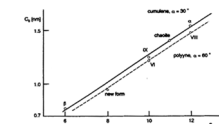
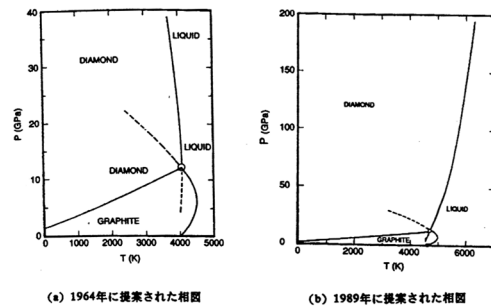
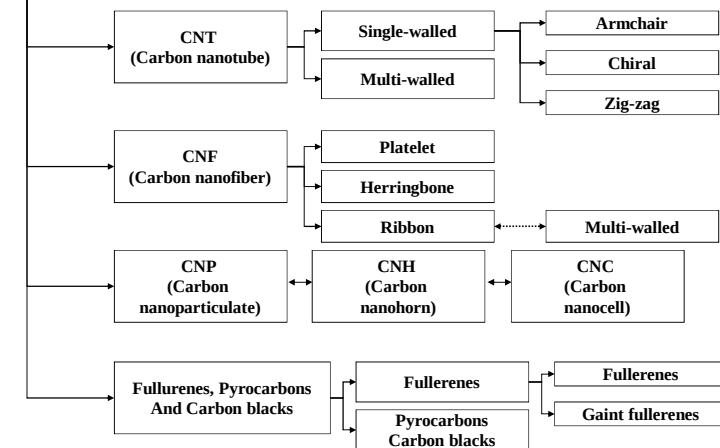


図-6 カルピンの構造およびグラファイト面内一重結合開裂イメージ²⁾



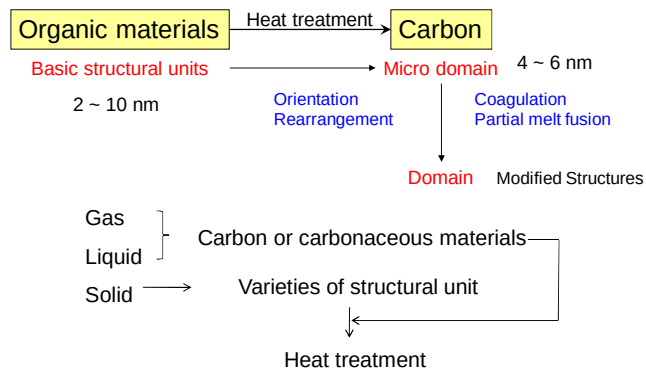
図-8 Bundyによって提案された炭素の相図²⁷⁾

NANOPHASED CARBON MATERIALS

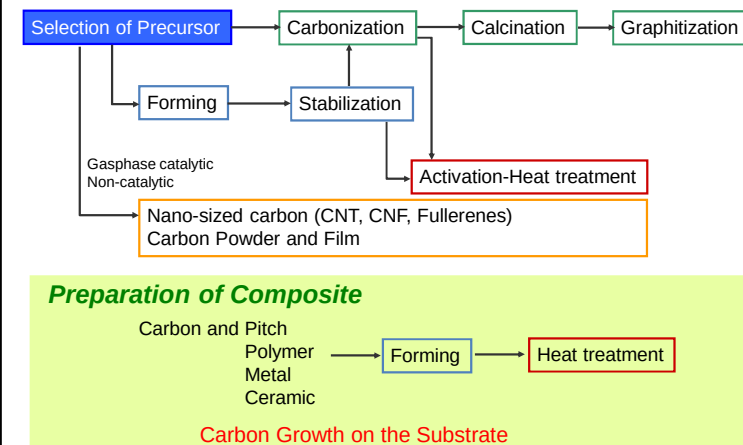


What is the synthetic carbon!

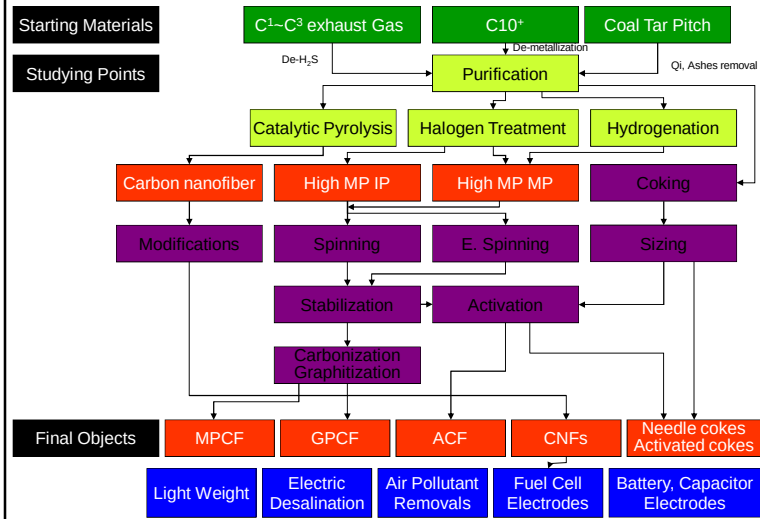
Origin of Structural Units And Crystalline Defects



How to make synthetic carbons



More concrete connections with raw materials to FCs



**Iron Smelting in Electric Arc Furnace.
Needle Coke Electrode.**

ピッチ系活性炭素繊維



等方性
ピッチ



炭素



不純物

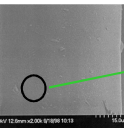
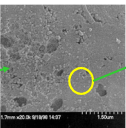
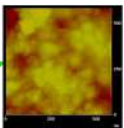


活性炭

高表面積、ミクロポア、繊維状、導電性

問題点: 吸着量、連続吸着、選択性

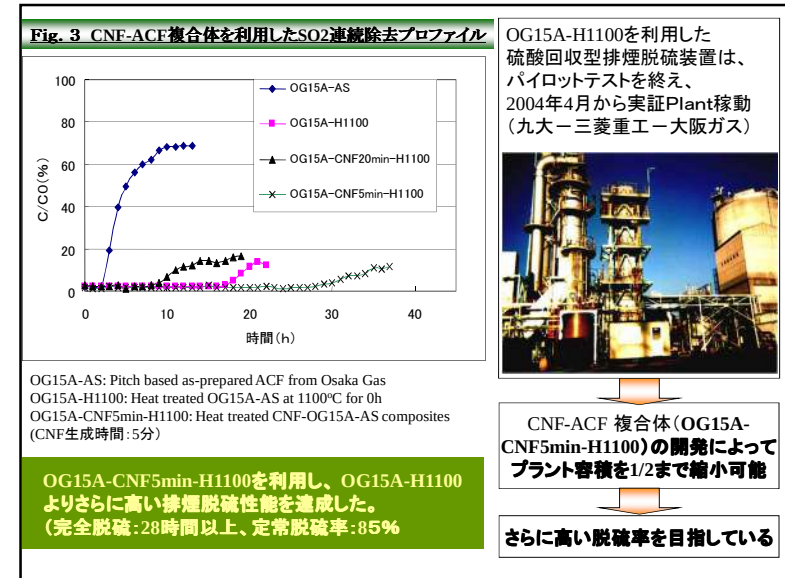
原因: ポア構造、大きさ、表面特性

-KOH 賦活: Nanopore サイズ制御: キャパシタ 物性 画期的向上

-1050℃ 熱処理: 表面性質制御: DeSOx 性能画期的 向上

-硝酸処理: 表面性質制御: Chloro-compounds 除去 能向上



Carbon supports for heterogeneous catalysts

Carbon supports	Electron conductivity, Chemically inert, High surface area, Usable functional groups, Processability, Cost, Long life, ...
Activated carbon	High surface area, Chemically inert, Processability, Cost
Carbon black	Electron conductivity, Chemically inert, High surface area, Usable functional groups, Dispersion property
Graphite	Electron conductivity, Chemically inert, Cost, Long life, high crystallinity, ...

Carbon is key element for Batteries !!

①Li-ion



[High capacity]

(+) : LiCoO₂
(-) : **Carbon(Graphite)**
Conductor : **Carbon**

②Dry Battery



[Cheap]
[Easy Available]

(+) : MnO₂
(-) : Zn
Conductor : **Carbon**

③Ni-MH



[High power]
[Total balance]

(+) : (Ni-Co)(OH)₂
(-) : **Mm(Ni-Mn-Al-Co)₅**
substrate: Nickel and **Carbon**

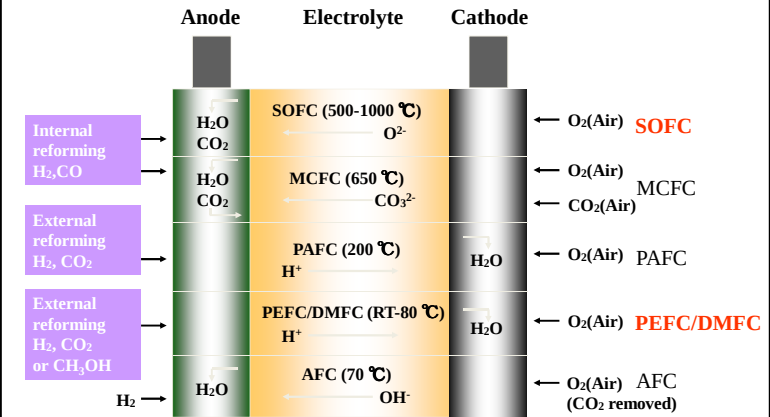
25/24

Small fuel cells

DMFC for portable and mobile applications



Fuel cells: Types



ピッチ系高性能炭素繊維

メソフェーズ
ピッチ

紡糸

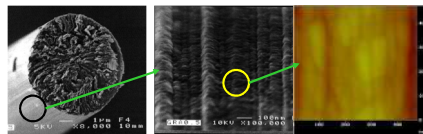
不飽和

炭化・黒鉛化

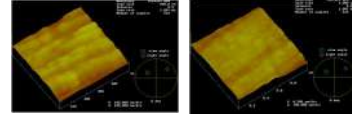
高弾性、高引張強度、高熱・電気伝導度

問題点: 低圧縮強度 > 複合材料使用制限

原因: ドメイン(プリット構造)の大きさ・均一さ

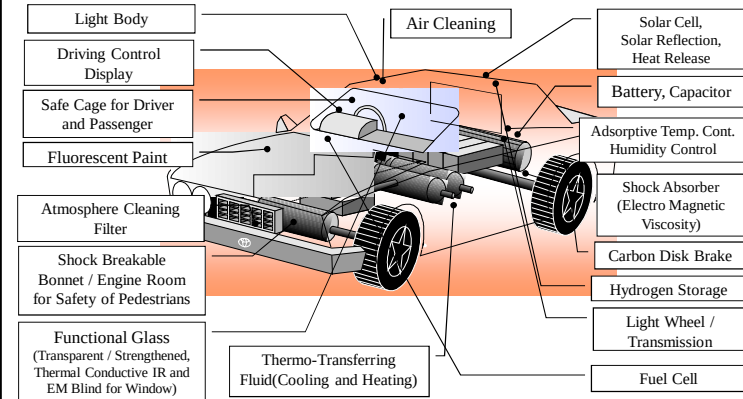


Pleat構造 > 均一・縮小 > 圧縮強度向



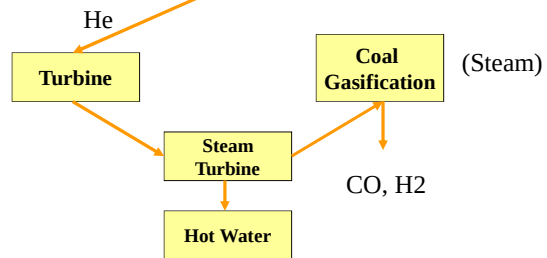
Automobile Model of the Next Generation

Least Consumption of Clean Energy
Safe and Comfortable for Passengers and Pedestrians
Cleaning the Atmosphere through Driving
Carbon Composites of Highest Efficiency



Nuclear Energy

(High Temperature Gas Reactor)



Reactor wall	C/C composites	New design
Heat exchanger	Best carbon	New system
Low temperature heat pump	Best carbon	New design
Heat transporter fluid	Nanofluids	New design and system

Carbons for Plain Water

- Energy Storage: Battery, EDLC
- Heat Pump, Heat Sink
- Desalination
- Filtration : Activated Carbons and Activated Carbon Fibers

Implantation and Growth for 2 Weeks

Carbonized GFRP



GFRP



Steel



Concrete



Required Properties for Useful Applications

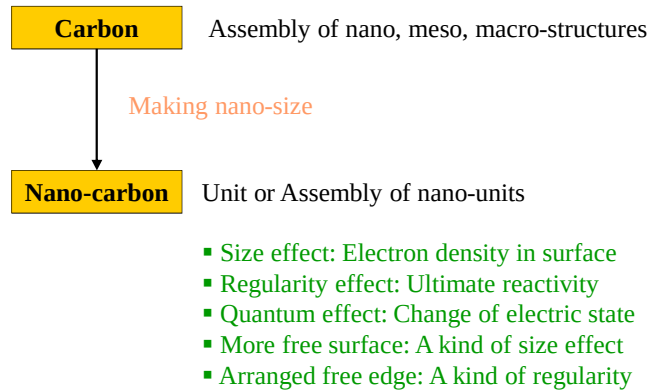
As a carbon : General properties of bulk carbon

- Electrical and thermal properties
- High mechanical properties
- High surface area, porosity
- Graphitization properties
- Chemical properties as a carbon

As a nano-materials

- Nano size effect
- Regularity effect
- Quantum effect

Carbons & Nano-carbons



Structure Link

Analyses of Each Substrates
at their Atomic to Bulk Sizes
Mechanisms of Conversions
Catalysts and Structure Adjustments

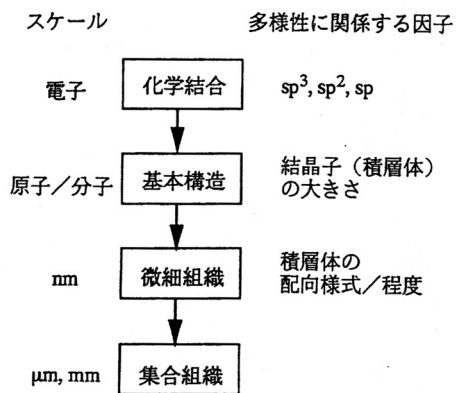
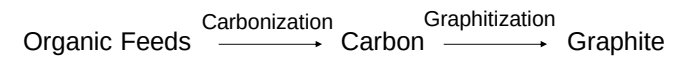
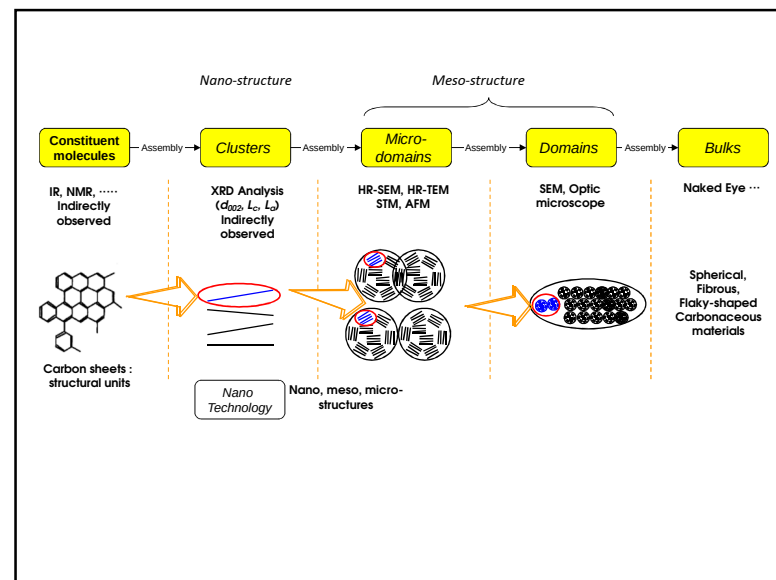
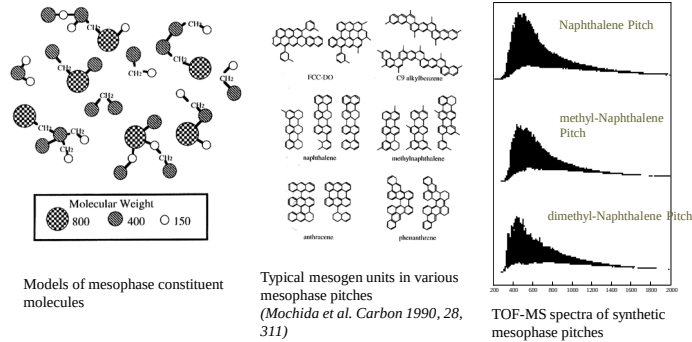


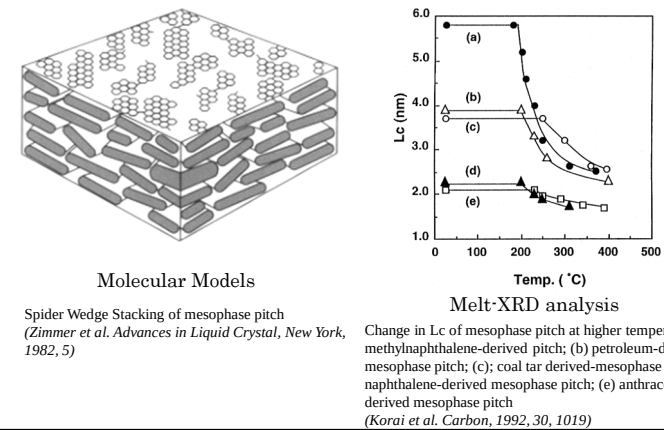
図-1 スケールごとに見た炭素材料の構造多様性



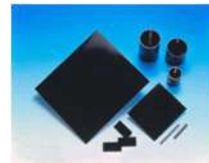
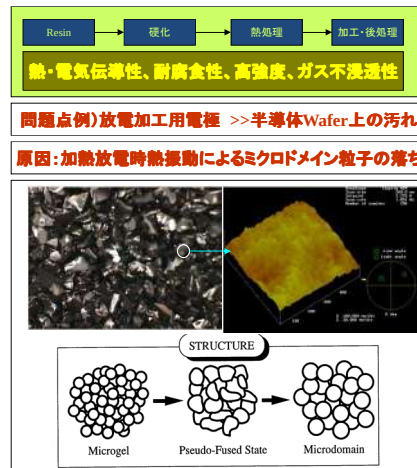
Molecules in Mesophase Pitch



Design and Its Thermal Change of Aromatic Stacking



ガラス炭素 (Glassy Carbon)



●高純度の炭素製品-金属系不純物元素による汚染なし
●ガラスによる材料消耗を少なく、長寿命
●超音波洗浄で、洗浄しても材料自体の消耗なし

Nano-structured carbons

Bulky or particulated carbons having nano-structures

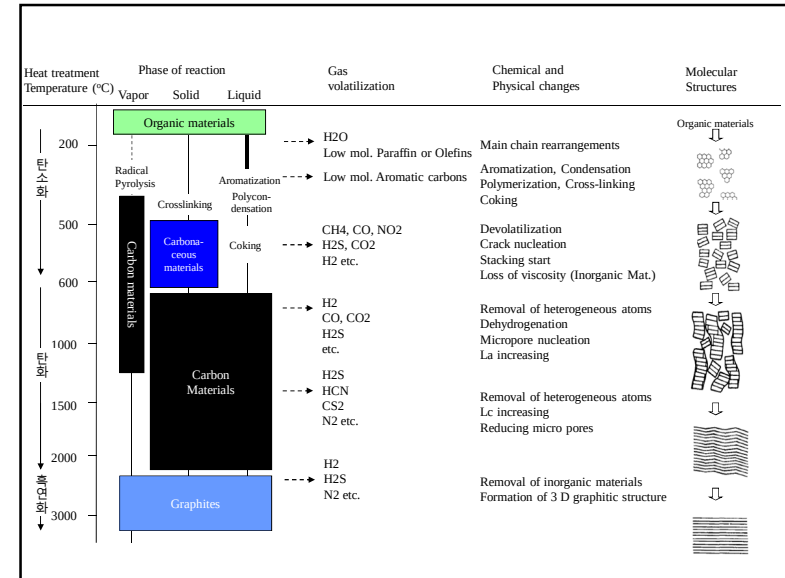
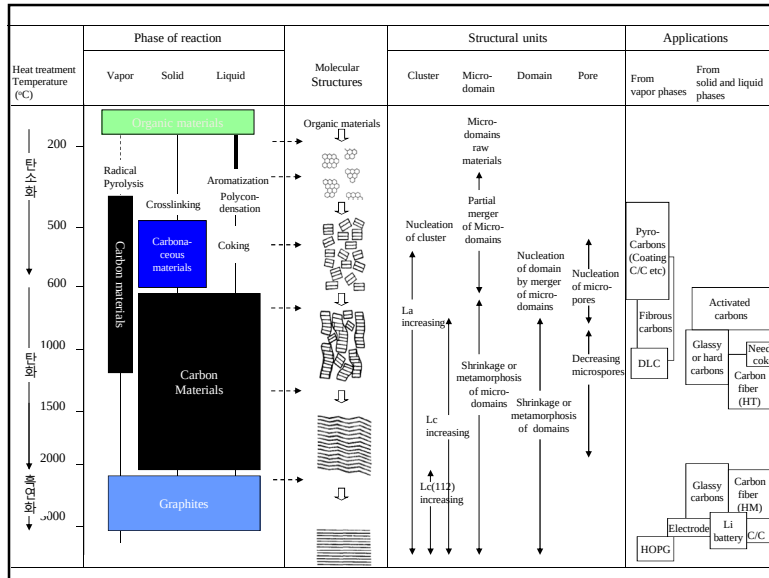
- Activated carbons
- Carbon aerosols or xerosols
- Mesoporous carbons from mesoporous templated materials
- Mesophase pitch-based carbon fibers, Glassy Carbons, C/C composites



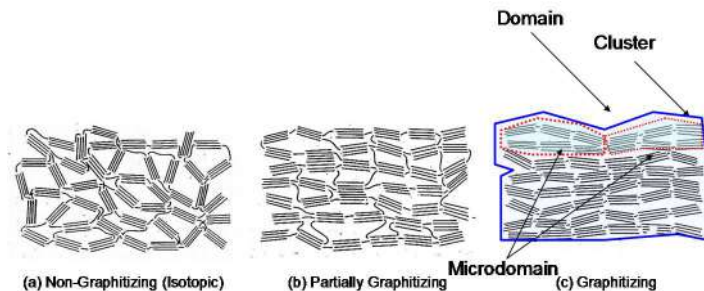
Nano-phased carbons

Carbons having tens or less nano-scaled dimensions

- Carbon nanotubes
- Carbon nanofibers
- Carbon nanocell, Fullerenes
- Pyrocarbons, and Carbon blacks



Franklin's Models of Carbon Structures



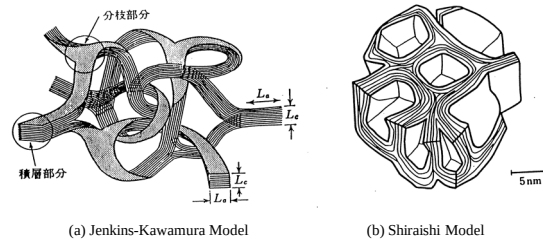
Franklin Model of Carbon

Cluster (Microcrystalline unit carbon) — arrangement → Graphitic
→ Intermediate
→ Non-graphitic

Angstrom- and Nano-scopic Views of Current Carbons

1. Three Dimensional Arrangements : Fibers, Needle Coke, Glassy Carbon
(Carbon Shape)
2. Regions of Uniform Arrangement : Nano-Domain → { Microdomain → Domain
(Structural Hierarchy) Optical Texture
Microfibril → Fibrils
3. Variety of Cluster : Single, Double, Triple, ... Layers
Size - Nano to Several Meters
Nano-Carbons and Their Units
4. Graphene → Hexagonal Sheet
(Size and Shape)

Inter-unit Spaces: Voids, Defects, and Vacancy

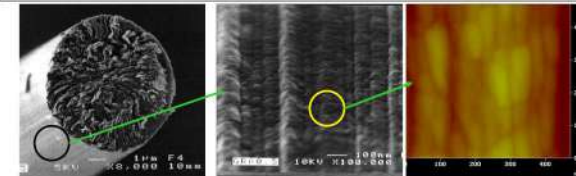


Structural models of turbostratic carbon

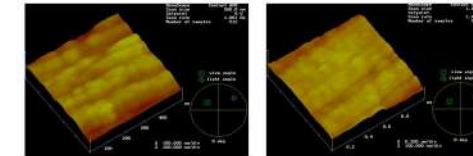
Nanososcopic Structure of Mesophase Pitch Based Carbon Fiber

Problem: Low Compressive Strength > Restriction of CFRP Application

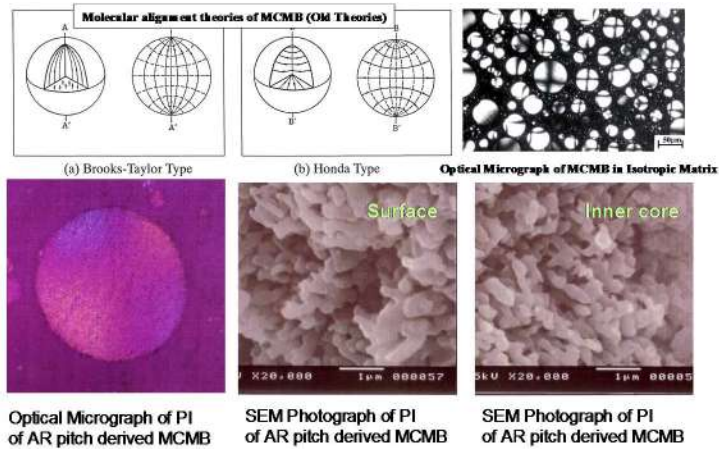
Factor: Size and Distribution of Micro-domain



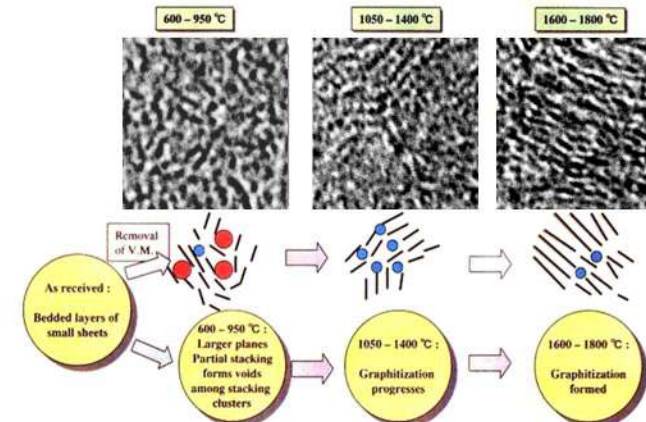
Pleat Structure > Homogeneous / Small > Increasing Compressive Strength



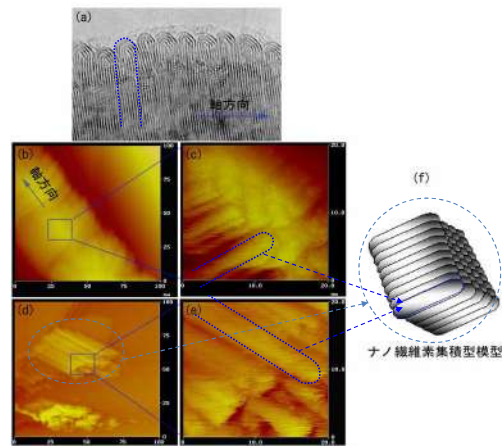
Structure of MCMB



TEM Images of Hongye Anthracites Heat Treated at Various Temperatures

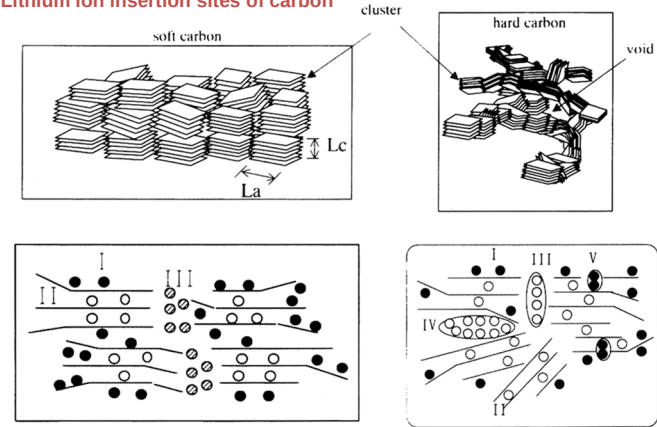


Assembly of Carbon Nano-rods



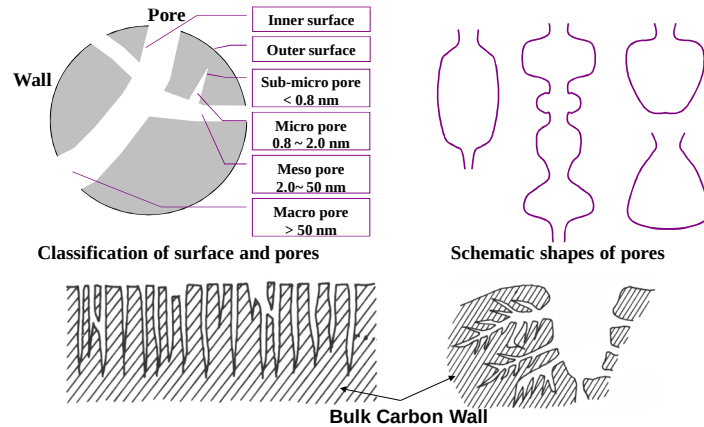
Lithium Ion Battery, Electrode

Lithium ion insertion sites of carbon

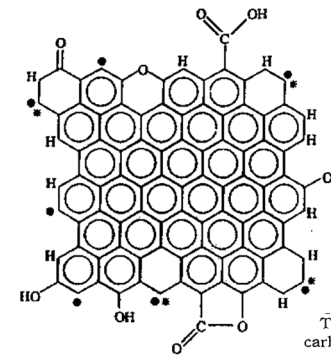


Activated Carbon

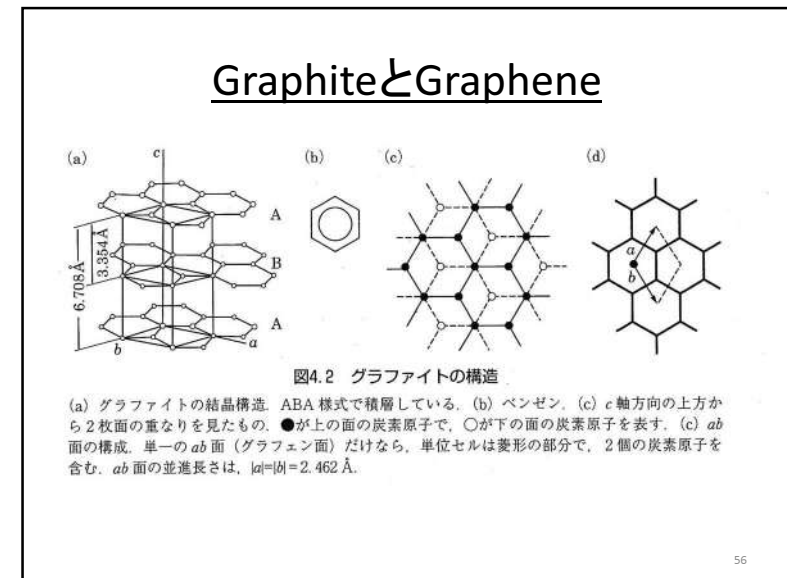
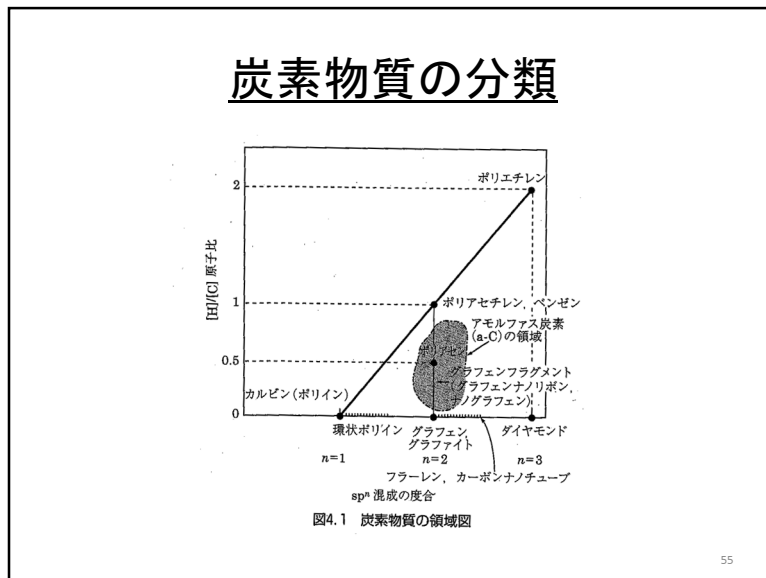
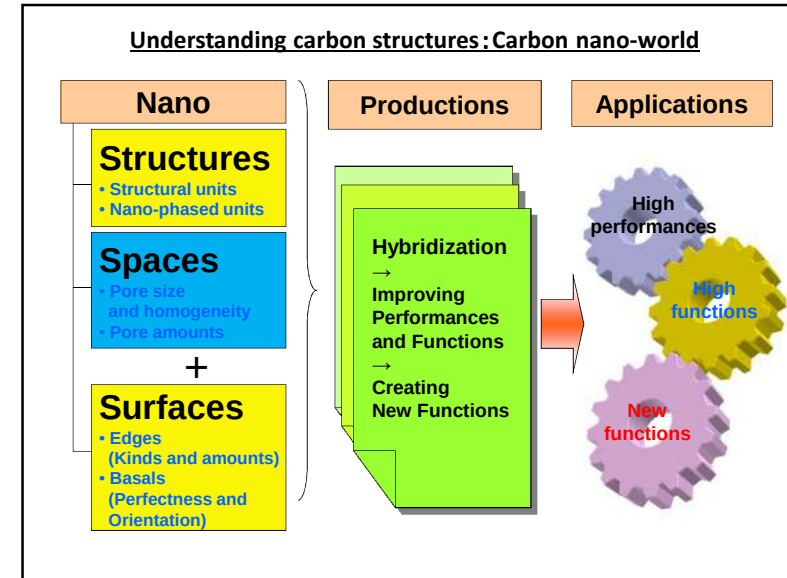
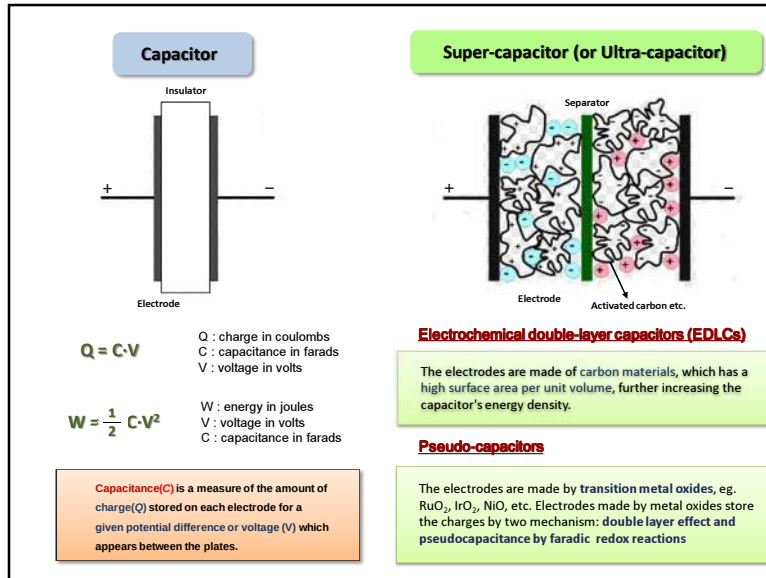
Images of comprehensive structure of pores



Surface Oxygen Functional Groups of AC



This structure is representative of an activated carbon with a crystallite width of 15 Å and an elemental analysis (by weight) of 87.5% C, 11.3% O, 1.2% H, ● represents an unpaired σ electron; ●* represents an "in-plane σ pair" with * being a localized π electron, (Radovic)



炭素物質の相図

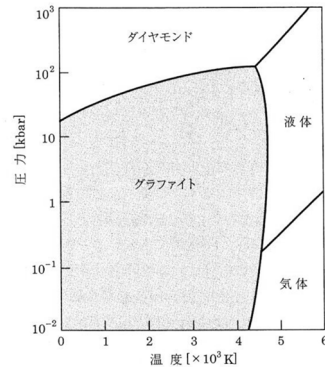


図4.3 炭素物質の相図

田中一義・阿竹徹監訳、『ボール物理化学 (上)』, 化学同人 (2004), p. 180より。

57

Graphiteの構造

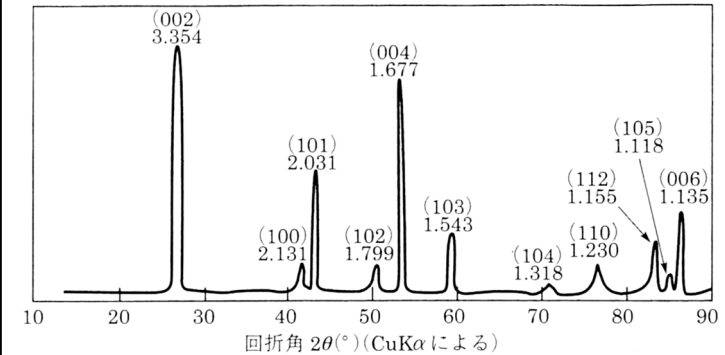


図4.4 グラファイトのX線回折パターン

58

Graphiteの電子状態

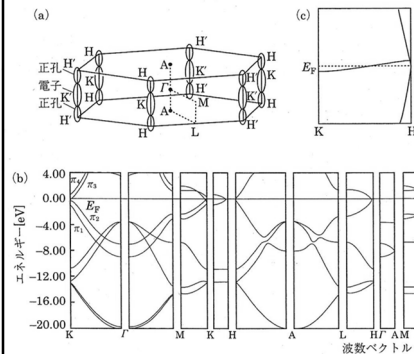


図4.5 グラファイトのブリュアン域とバンド構造

(a) 第一ブリュアン域, (b) バンド構造, (c) Fermi 準位 (E_F) 付近の拡大図。

GraphiteのFirst Brillouin zoneは、六角柱形状
Band構造: E_F 値をZero、 $K \leftarrow \Gamma$ 方向に沿って、 K 点で E_F に集まってくるように見える4本の線が π Band (Graphite準位セル中に4個の炭素原子)
 π Bandの内、 π_2 と π_3 は $K \rightarrow H$ 区間では縮退し、 E_F 交差する。この状態を拡大した図が(c)である。 $K \rightarrow H$ 区間で縮退した π_2 と π_3 のBand計算値は0.028eVであり、これはHOBandとLUBandの重なりと解析される。
以上のことから、Graphiteでは E_F 近傍に電子と正孔が導電キャリアとしてほぼ同数固発生し、半金属と呼ばれる挙動をする。電子のフェルミ面は K 点付近、正孔のそれは H 点付近にある。

59

Graphiteの反応性

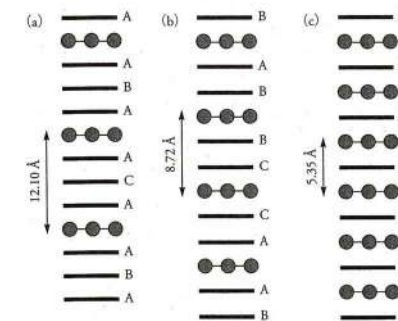


図4.6 カリウムをインターカレートとした GIC のステージ構造

実線はグラファイトの ab 面で、A, B, Cはその積層様式。灰色の丸印はカリウム原子。
(a) KC_8 (ステージ3), (b) KC_{24} (ステージ2), (c) KC_{48} (ステージ1)。

60

フッ化Graphite

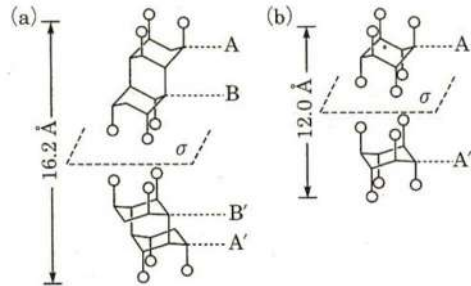


図4.7 フッ化グラファイトの構造

(a) $(C_2F)_n$, (b) $(CF)_n$. σ は鏡映対称の鏡面を示す。

61

How to prepare graphene?

Three major methods:

Micromechanical exfoliation from graphite

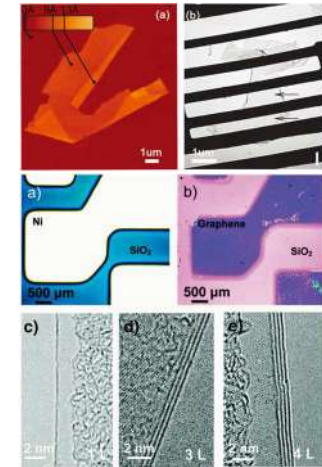
K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, *Science* **2004**, 306, 666.

Meyer, J. C.; Geim, A. K.; Katsnelson, M. I.; Novoselov, K. S.; Booth, T. J.; Roth, S. *Nature* **2007**, 446, 60.

Epitaxial growth by Chemical Vapor Deposition

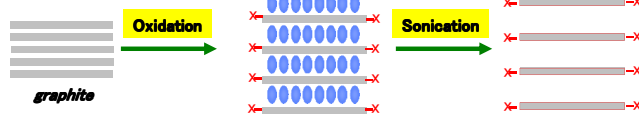
Reina, A.; Jia, X. T.; Ho, J.; Nezich, D.; Son, H. B.; Bulovic, V.; Dresselhaus, M. S.; Kong, J. *Nano Lett.* **2009**, 9, 30.

Kim, K. S. *Nature* **2009**, 457, 706.

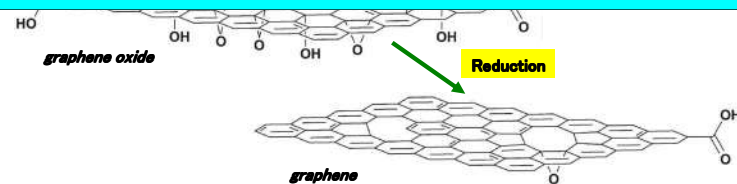


Chemically derived graphene *via* exfoliation and reduction

(1) Isolation into graphene oxide

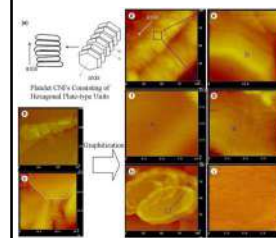


The chemical reduction method is a suitable approach to producing graphene sheets in bulk quantity at relatively low cost. However, preparation of graphene with defined shape is still a challenging work.



Preparation of uniform graphene disc

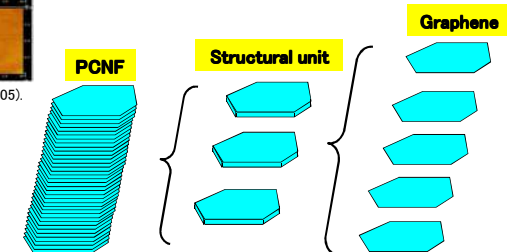
Step-by-step cutting of graphenes of platelet carbon nanofiber (PCNF)



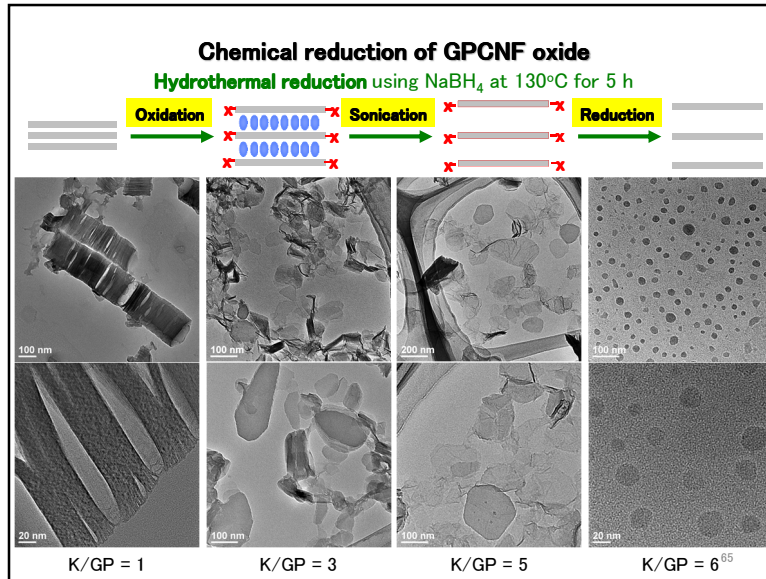
Yoon SH et al. *Carbon* **43**, 1828 (2005).

PCNF consists of nano-sized platelet structural units stacked perpendicular to fiber axis.

The plate unit has the thickness of 2-3 nm consisted of 6-10 graphene layers.



Cutting to structural unit, and then graphene



Grapheneの電子状態と電子物性

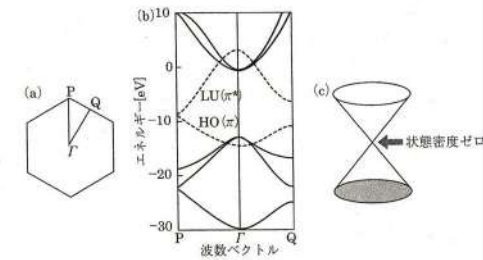


図4.8 グラフェンのブリュアン域とバンド構造
 (a) 第一ブリュアン域, (b) バンド構造, (c) Dirac 円錐

P点で現れる E_F において π 性のHO及びLUBandは、近似的に言えばほぼ直線的に交わる。Fermi準位では両Bandは接するだけで、絶対零度での状態密度はZeroである。これを立体的に示すと(c)のようになる。これをDirac型円錐とよぶ。

磁場下での二次元分子運動の性質から由来る分数量子ホール効果と振動磁気抵抗効果も示す。

量子電気力学の立場からすると、Grapheneの電子は実効的に相対論的な波動方程式であるDirac法則に従い、質量がない粒子(Dirac型Fermi粒子)として考えられる。Grapheneにおける電子の速度は光速度の程度まで大きい。

Graphene Fragment

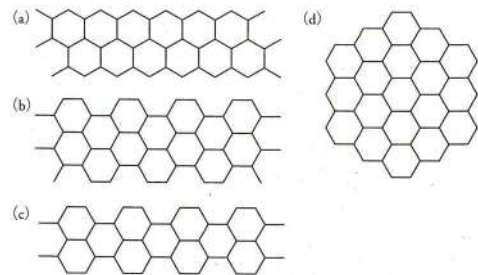


図4.9 グラフェンフラグメントの炭素骨格例

(a)~(c) はGNRで、(a) ポリアセン (PA), (b) ポリフェナントレン (PPh), (c) ポリアリレン (PAr) 系列のメンバー例。 (d) はナノグラフェンのメンバー例。本節の多くの図では、結合交替や終端している水素原子を省略している。

67

Polyacene

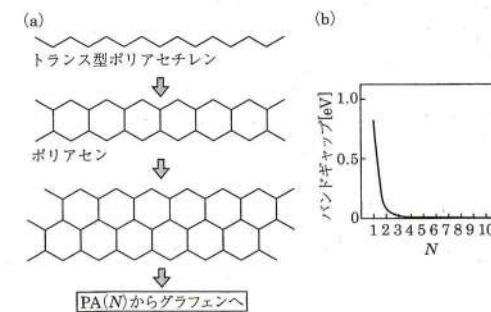


図4.10 ポリアセン

(a) ポリアセン系列 $\text{PA}(N)$ の幅の増え方, (b) バンドギャップの推移。
 $N=1$ はトランス型ポリアセチレン, $N=2$ はポリアセン (PA) を意味する。

68

Polyphenanthrene

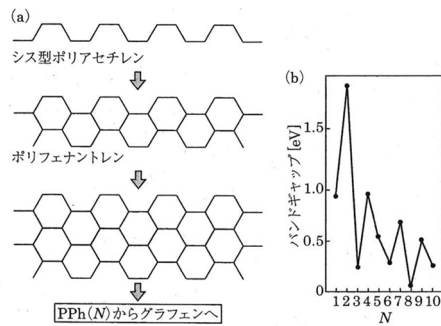


図4.11 ポリフェナントレン

(a) ポリフェナントレン系列 PPh(N) の幅の増え方, (b) バンドギャップの推移. $N=1$ はシス型ポリアセチレン, $N=2$ はポリフェナントレン (PPh) を意味する.

69

PAとPPhの結晶軌道相

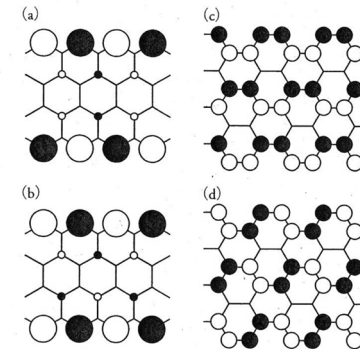


図4.12 PA(4) と PPh(4) の結晶軌道相

(a) PA(4) の HOCO, (b) PA(4) の LUCO, (c) PPh(4) の HOCO, (d) PPh(4) の LUCO の軌道相. すべて $2p\pi$ 軌道である.

70

カルビン

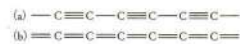


図4.14 カルビンの二つの異性体

(a) アセチレン型骨格 (ポリイン), (b) クムレン型骨格 (ポリタムレン).

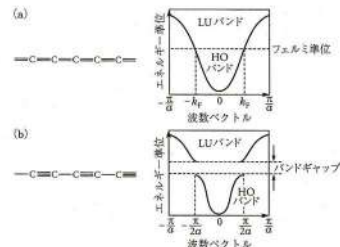


図4.15 Peierls 転移

カルビンの (a) クムレン型から (b) アセチレン型への Peierls 転移とそれに伴うバンド構造の変化. クムレン型骨格の並進長さを a として表している.

71

カルビンについての計算データ

表4.2 カルビンについての計算データ^(28,29)

計算方法	バンドギャップ [eV]	BLA* [Å]
Hartree-Fock 結晶軌道 ^b	14	0.26
DFT 結晶軌道 ^c	0.320	0.036
オリゴイン計算値(DFT)の外挿	2.211 ^c	0.134 ^c
オリゴイン実験値の外挿	2.3~2.4	0.13

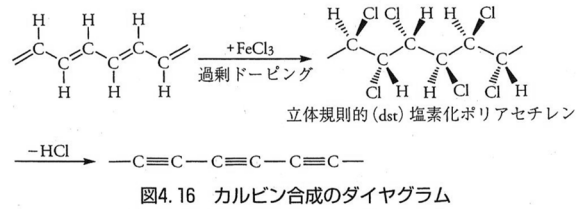
*BLA : Bond length alternation, $r(\text{C}-\text{C})_{\text{avg}} - r(\text{C}\equiv\text{C})_{\text{avg}}$.

^bMinimum contracted Gaussian set, ^cB3LYP/6-31G*.

^cB3LYP/6-31G*//KM-LYP/6-31G*, ^dBHandHLYP/6-31G*

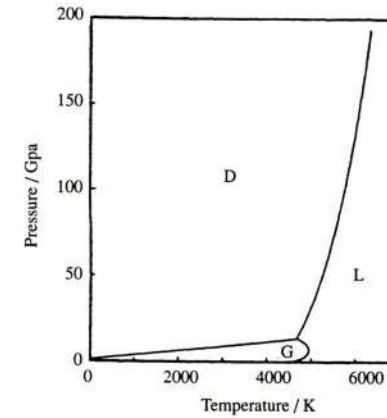
72

カルビンの合成



73

Diamond合成



74

Diamond

表4.3 ダイヤモンドの分類

タイプ	性質・特徴
I a	通常の天然ダイヤモンドで無色。 0.1%までのNを含む。Nは小集合体を作っている。
I b	天然物としてはまれだが、合成ダイヤモンドの多くがこれ。100 ppm 以下程度のNを均一な置換型不純物として含み、わずかに黄色を呈する。
II a	合成により得られる最高純度のダイヤモンドで、天然のものよりN含有量が少ない。
II b	天然ダイヤモンドで、わずかに青色を呈する。100 ppm 以下程度のBが置換型不純物として入っている。したがってp型半導体である。

75

Diamond構造

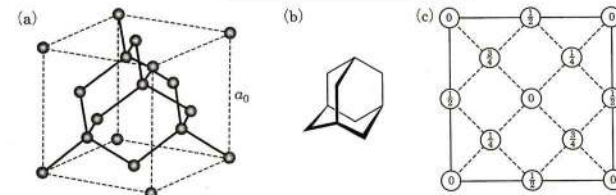


図4.19 ダイヤモンド

(a)ダイヤモンドの結晶構造、(b) アダマンタン、(c) 立方体の底面上にあるC原子(0と表示)と、底面より上にあるC原子(1/4, 1/2, 3/4と表示)。これらの数字に a_0 を掛けると、その原子の底面からの高さを表す。

正四面体型のダイヤモンド構造: 面心立方格子
 炭素間距離: 0.1544nm、結合角度: 109.28°
 再隣接原子数: 4、第二隣接原子数: 12
 立方体1辺の長さ a_0 : 0.3567 nm
 空間群: O_h^3 (Fd3m)
 窒素やホウ素の混入が多い。

76

Diamond

表4.4 いくつかの固体の熱伝導率 $[W m^{-1} K^{-1}]^*$

固体名	温度 [K]				
	50	100	200	300	400
Cu	—	428 (150 K)	404 (250 K)	398	—
Ag	700	450	430	427	420
Au	420	345	327	315	312
Be	4000	990	301	200	161
C (ダイヤモンド I)	3560	3010	1420	900	652
C (ダイヤモンド II a)	9300	10000	4040	2310	1550
C (ダイヤモンド II b)	5660	5450	2260	1350	936
C (熱分解グラファイト c)	2300	4980	3250	2000	1460
C (熱分解グラファイト d)	103	39	15	9.5	7.0

* 日本化学会編、『化学便覧 基礎編Ⅱ (改訂5版)』。丸善 (2004)。p. 73, 74より。

77

Diamondの電子状態

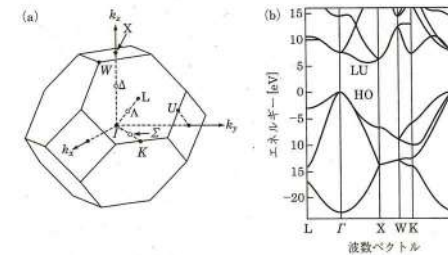


図4.20 ダイヤモンドの第一ブリュアン域とバンド構造

(a) 第一ブリュアン域、(b) バンド構造。

(a) Diamondのバンド構造は(a)に示す面心立方構造の逆格子空間を参照しながら行う。
 (b) Band Gapに関わる電子転移は、 Γ 点にあるHO Bandの頂上から、 Γ -X間にあるLU Bandの底に対する間接転移であることが、ケイ素の場合と似ている。
 Band Gapの計算値は5.67eVであり、実験値は5.48eVである。この値からWide gapを持つ半導体で、実際には絶縁体である。

I Ib型ダイヤモンドはp型半導体: 0.37eVでAcceptor

Ib型(窒素を含む)n型半導体: LU Bandの底から1.7eVの準位でDonor

78

Diamondの化学反応性

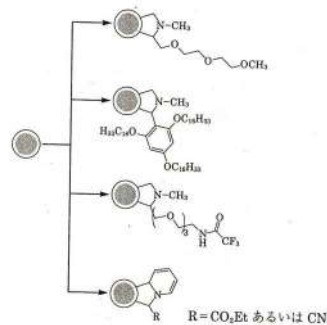


図4.22 Prato 反応を利用したダイヤモンドの反応

●印はダイヤモンドを示す。

79

Diamondの化学反応性

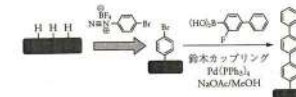


図4.23 ダイヤモンドの鈴木カップリング反応

灰色の長方形はダイヤモンドを示す。

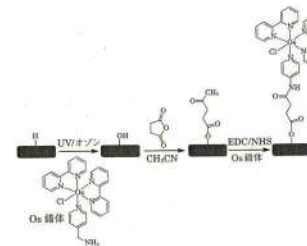


図4.24 電極に用いるポルフィロブレンダイヤモンドの表面修飾反応

灰色の長方形はダイヤモンドを示す。

80

Amorphous Carbon

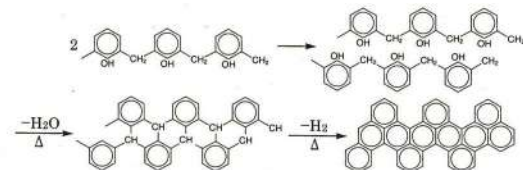


図4.26 フェノール樹脂を出発系とする炭素化反応のモデル



図4.27 気相中の炭素化反応における反応機構のモデル

81

Amorphous Carbon



図4.28 a-Cにおける不完全な構造網
結晶子の大きさも示す。

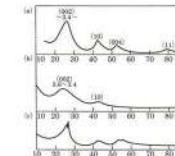


図4.29 a-CのX線回折(ターゲッド)
(a) コークス、(b) 木炭、(c) フェノール樹脂の熱処理後 (2800℃)、空気を
内の数値はミラー強度に相当するもので、その下はピークに対応する距離(Å)。

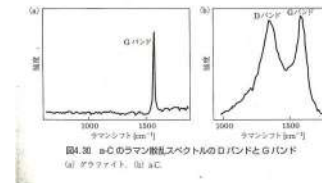


図4.30 a-Cのラマン/散乱スペクトルのDバンドとGバンド
(a) グラファイト、(b) a-C。

82

Amorphous Carbon

表4.5 フェノール樹脂系の炭素化合物に対するXRD解析結果

出発物質	処理温度 [℃]	距離 [Å] ^a		結晶子の大きさ [Å] ^b	
		d_1	d_2	L_1	L_2
フェノール樹脂	700	3.65	2.02	8.16	22.65
	780	3.63	2.02	8.39	24.41
	860	3.61	2.05	8.68	28.21
3,5-ジメチルフェノール樹脂	700	3.55	2.03	12.09	16.96
	780	3.54	2.04	12.22	19.98
	860	3.54	2.05	13.27	23.86

^a d_1 は不完全なグラフェンシート層間距離、 d_2 は面内の繰返し距離に相当する。
^b L_1 は不完全なグラフェンシート積層の厚さ、 L_2 は不完全なグラフェンシート1枚の直径に相当する。

83

Amorphous Carbon

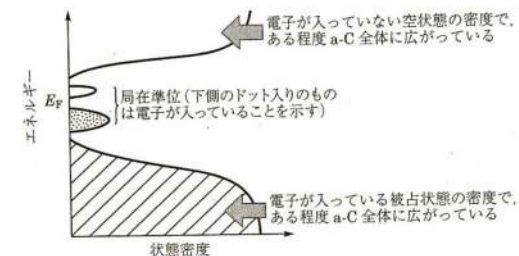


図4.31 a-Cのもつ局在準位のイメージ

84

炭素の化学反応

- 炭素の化学反応(ガス化反応)
 - 気相反応: 無触媒ガス化、触媒ガス化
 - 液相反応: 湿式ガス化反応、電気化学反応
 - 固相反応: 炭素還元反応、炭素生成反応
 - 層間加工物生成反応
 - 炭素のガス化反応: 工業的に重要
 - 石炭の燃焼・ガス化
 - 高炉のコークスのガス化
 - 炭素質が付着した触媒の再生
 - 活性炭素の製造
- +
- 炭素質の耐酸化性の改善