

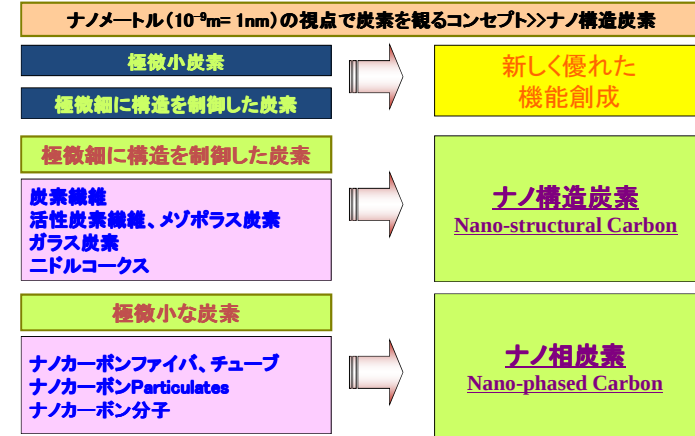
## 第3講義

# 湾曲型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

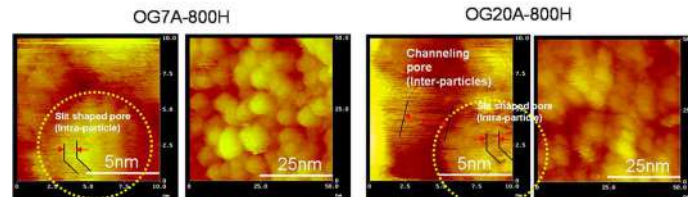
## ナノ炭素分類



## ナノ構造炭素

### STM images of ACFs

In order to remove oxygen containing functional groups for removing the heterogeneous effect of STM, OG7A and OG20A were heat-treated at 800°C in a hydrogen atmosphere ( $\text{H}_2/\text{He}=1/4$ ).



✦ Vacant spaces between the two domains of OG20A are larger than that of OG7A.

✦ Domain size of OG20A is a little smaller than that of OG7A.

✦ Slit type pores were observed in domains of OG7A and OG20A.

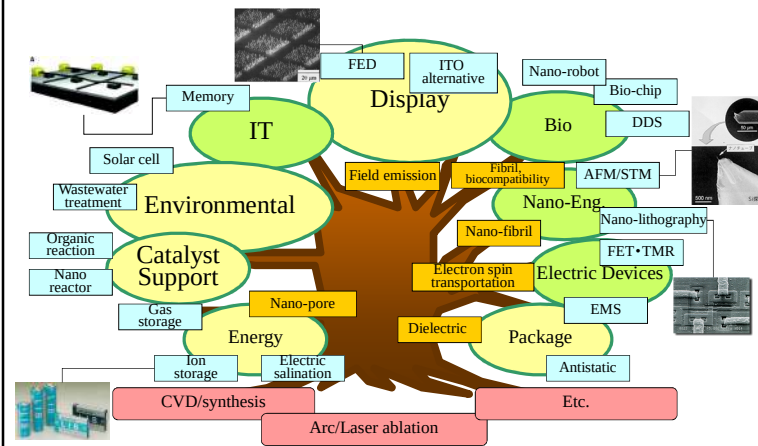
✦ It can be presumed that almost pores larger than 1.5nm nucleated by the inter-particle mechanism.

Evaluation of pore-size distribution of activated carbon fiber using  $^{129}\text{Xe}$ -NMR and NLDFT methods,  
N Shiratori, SH Hong, SH Yoon and I Mochida, Carbon 2006, Aberdeen, UK

## ナノ相炭素

|           |                                                                  |                                                                                                      |
|-----------|------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Fullerene | Zero dimension<br>Basal surface<br>Nano-size                     | High price<br>Very limited application<br>Mass-production<br>(Frontier Carbon Co.)                   |
| CNT       | One dimension<br>Basal surface<br>Nano-size                      | Relatively high price<br>Patent problems<br>Mass-production<br>Limited application                   |
| CNF       | One dimension<br>Various surfaces<br>and structures<br>Nano-size | Relatively low price<br>Patent problems<br>Mass-production<br>Various applications<br>Large diameter |

## ナノ炭素の用途



## ゼロ次元を考察する意義

**ゼロ次元物質：** その物質の原子配列を考える際に、繰り返し現れる周期構造を三次元のどの方向にも仮定できない程小さな粒子を指す。

3次元の物質：Bulkyな物質  
 2次元の物質：Graphene  
 1次元の物質：CNT  
 ゼロ次元の物質：Fullerene

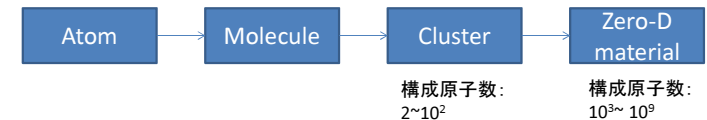
## 物質の大きさと階層構造

|                                  | 原子核  | 原子・分子<br>クラスター<br>C <sub>60</sub> | ナノ粒子<br>超微粒子                      | 薄膜・微粒子<br>ナノチューブ (軸方向)<br>グラフェン (面広がり) | 固体<br>ダイヤモンド (単結晶)<br>グラファイト (多配向) |                          |
|----------------------------------|------|-----------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------------|------------------------------------|--------------------------|
| 表面原子の割合                          |      | > 90 %                            | 1 ~ 90 %                          | < 1 %                                  |                                    |                          |
| 構成原子数                            |      | < 10 <sup>2</sup>                 | 10 <sup>3</sup> ~ 10 <sup>8</sup> | 10 <sup>10</sup>                       | 10 <sup>18</sup>                   |                          |
| 電子構造<br>(エネルギー単位)                |      | 離散的                               | 離散的<br>バンド構造                      | バンド構造                                  | バンド構造                              |                          |
| 大きさ<br>[m] 換算: 10 <sup>-15</sup> | 1 fm | 1 pm                              | 0.1 nm<br>10 <sup>-10</sup>       | 1 nm<br>10 <sup>-9</sup>               | 1 μm<br>10 <sup>-6</sup>           | 1 mm<br>10 <sup>-3</sup> |

図5.1 物質の大きさと階層構造。固体、微粒子、クラスター、原子・分子

図5.1 物質の大きさと階層構造。固体、微粒子、クラスター、原子・分子

## 量子サイズ効果 (Quantum size effect)

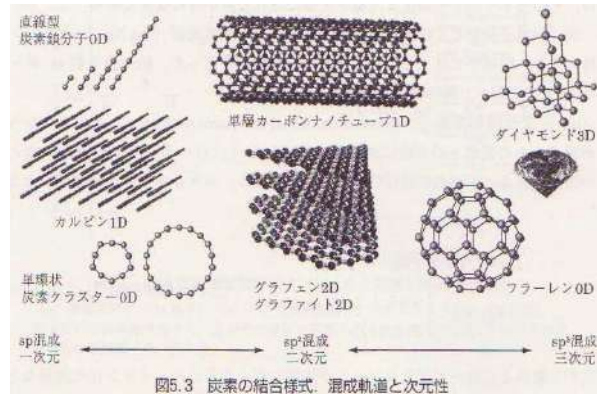


Nano-particle: その直径は原子間結合距離の10倍を超える長さになる。それぞれが独特の内部構造を持ち、その特徴が離散的エネルギー準位に現れる。

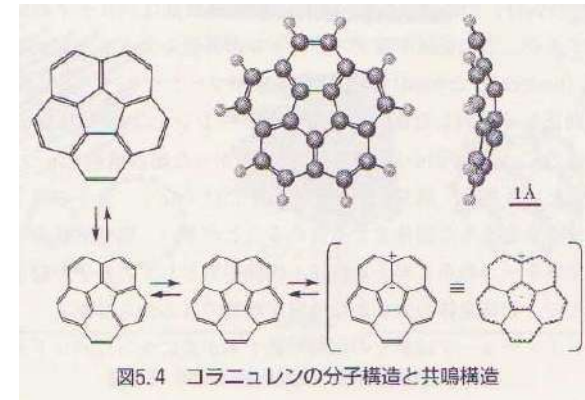
量子サイズ効果: 電子状態の離散化は、同等に扱うべき電子の数が有限であり、かつその運動が狭い空間に制限される場合に顕著になる。ゼロ物質の特質は電子状態の離散化したエネルギー準位であり、より次元の高い物質に適用される周期境界条件とバンド構造とは無縁である。

10<sup>6</sup>個の原子からなる直径が数ナノの微結晶は、周期構造を規定できる大きさは持つが知れないが、表面近傍での原子の再配列、あるいは表面原子に結合した異種原子または原子団などが原因で、微結晶全体として電子構造が顕著に変化する。

## 炭素の結合様式、混成軌道と次元性



## コラニュレン(Corannulene)



## $C_{60}$ の大澤予想(化学1970の図)

切頭20面体: Truncated icosahedron構造



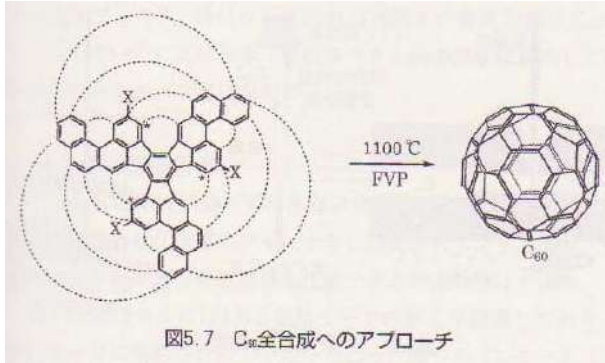
## コラニュレンの合成

15ステップを超える多段階合成、L. T. Scott, 1991年

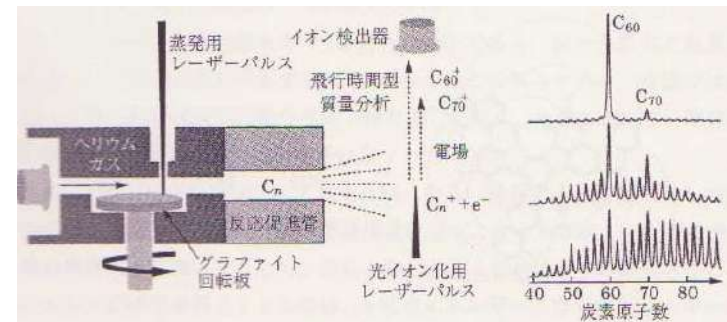


## C<sub>60</sub>の全合成へのApproach

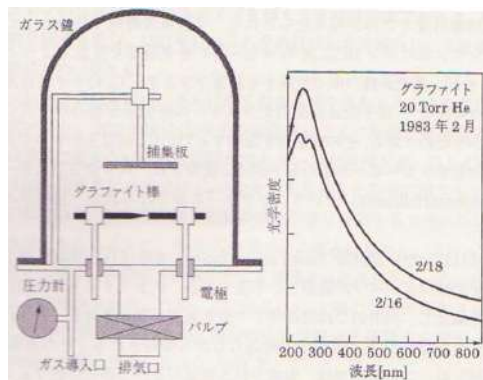
最終的には、1100℃付近で爆発的な分解縮合を誘発する方法  
(Flash Vacuum Pyrolysis: Frontier Carbon)



## フラーレンの発見

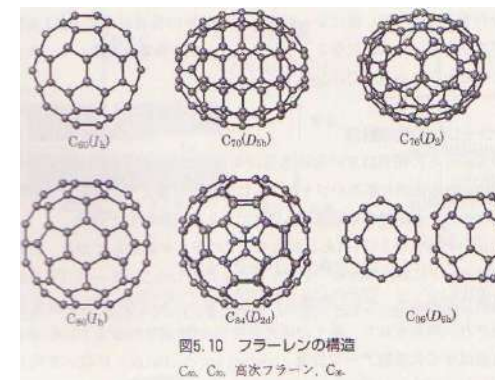


クロトー、カール、スモーリーらによるフラーレンC<sub>60</sub>の発見<sup>8)</sup>。レーザー蒸発法(左)と炭素クラスターの光イオン化質量スペクトル(右)。C<sub>60</sub>イオンを示す質量ピークが旗ざおのようにそそり立つ実験条件を見つけた。



Kratschmer と Huffman による C<sub>60</sub> の多量生成<sup>9)</sup>。抵抗加熱装置の模式図(左)。捕集板に付着したススの吸収スペクトル(右)。1983年2月16日のスペクトルには230、260、340 nm の三つのコブが見られるが、このことは試料に C<sub>60</sub> が含まれることを示している<sup>10)</sup>。

## フラーレンの構造と分子軌道



C<sub>60</sub>、C<sub>70</sub>、高次フラーレン、C<sub>90</sub>



## フラーレンの構造と分子軌道

- 60個の原子核は化学的に等価、 $^{13}\text{C}$ 核の化学シフトは1種のみ ( $\delta \sim 143\text{ppm}$ )。
- 結合の2種: 五角形の辺に対応する60本の結合は、五角形同士をつなぐ30本の結合より長い。
- フラーレンの典型的な化学反応は、オレフィンに対する付加反応から類推される一連の反応
- $\text{C}_{60}$ の分子では、炭素原子の四つの価電子の内三つが $\text{sp}^2$ 混成軌道を作り、その $\sigma$ 結合によってカゴ型の分子骨格が形成される。
- 混成に参加しない60個の2p電子は球面の外側と内側に電子密度を持ち、分子全体に広がった $\pi$ 電子を構成する。反応や物性のほとんどはこの $\pi$ 電子が関与する。

## フラーレンの電子スペクトル

$\text{C}_{60}$ の1電子励起状態には様々な電子配置が考えられる。HOMOの電子がLUMOに1つ移った状態は励起状態の中で最もエネルギーの低い状態であるが、HOMOと同じパリティをもつLUMOへの光学転移は軌道に関する選択側 ( $\Delta l = \pm 1$ ) から禁制である。可視部の弱い吸収は、このHOMO-LUMO ( $h_u \rightarrow t_{1u}$ ) が振動相互作用 (Vibronic Interaction) によって振動励起を伴いながら起こる振動転移 (Vibronic Transition) に由来する。紫外部の強い吸収は  $g \leftrightarrow u$  間の転移が重なって現れる許容転移であり、HOMOからLUMOの1つ上の準位への転移 ( $h_u \rightarrow t_{1g}$ ) やHOMOの下準位からのLUMOへの転移 ( $h_g \rightarrow t_{1u}$ ) などが含まれる。

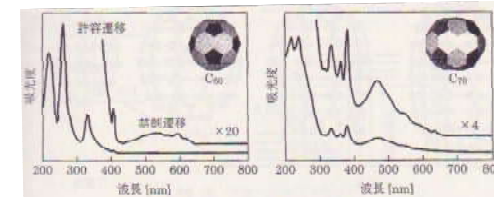


図5.11  $\text{C}_{60}$ と $\text{C}_{70}$ の電子吸収スペクトル

ヘキサン溶液、吸収域は650 nm 付近にある。

## $\text{C}_{60}$ 以外のフラーレン

- 安定フラーレンに共通する特徴は孤立五員環側 (Isolated Pentagon Rule; IPR) を満たすことである。
- 孤立五員環側: 五角形の五つの辺がすべて六角形に共有され、五角形同士は隣に合わないという規則である。このIPRを満たす最小のフラーレンが  $\text{C}_{60}$  である。

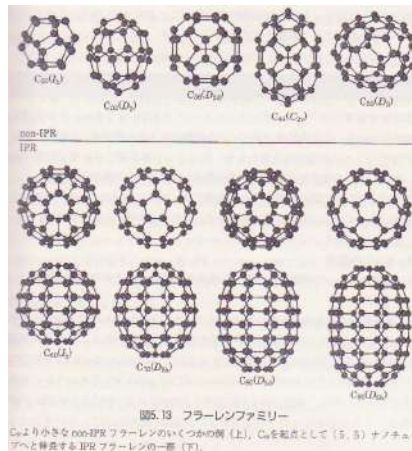


図5.13 フラーレンファミリー

$\text{C}_{60}$ より小さな non-IPR フラーレンのいくつかの例 (上)、 $\text{C}_{60}$ を基点として (5,5) ナノチューブへと発展する IPR フラーレンの一部 (下)。

## Carbon nanotubeの構造

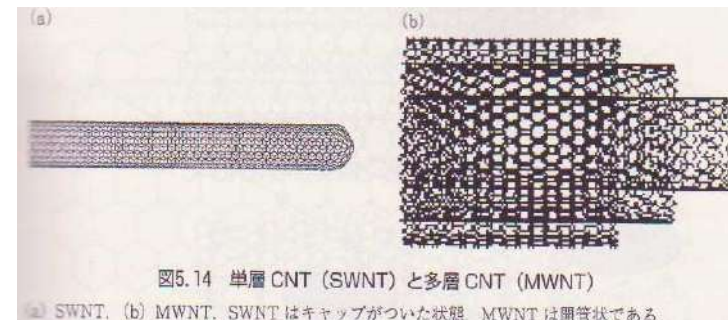
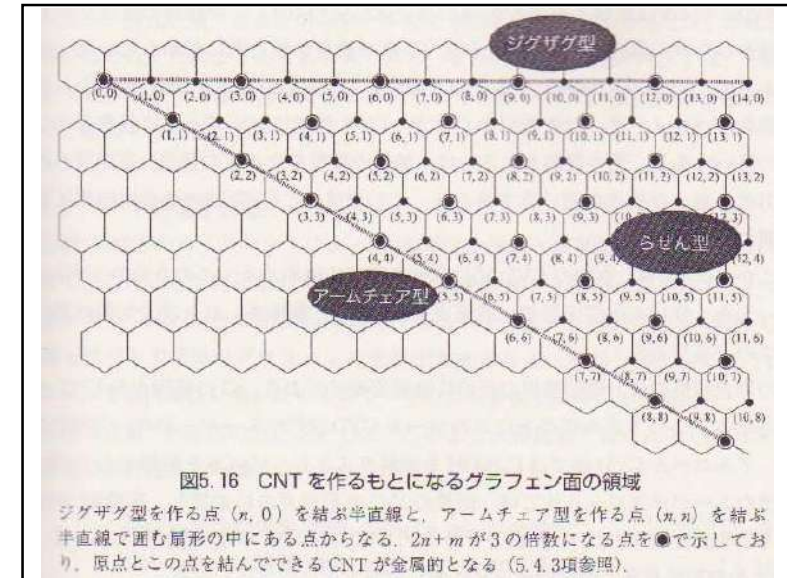
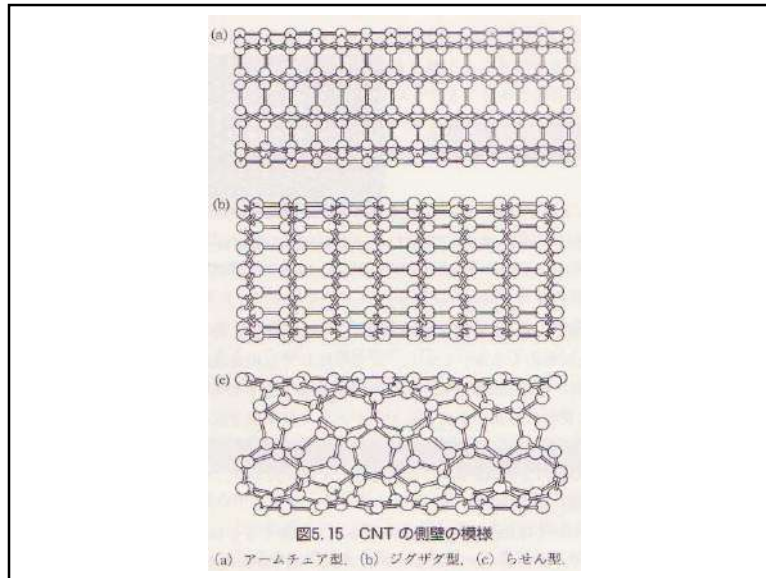


図5.14 単層 CNT (SWNT) と多層 CNT (MWNT)

(a) SWNT, (b) MWNT. SWNT はキャップがついた状態, MWNT は開管状である。



## CNTの製法

- アーク放電法
- 化学成長法(CVD)
- SWNTの製法
  - (1) 固定層型: アルコールCVD法、Super-growth法
  - (2) 流動床法
  - (3) 気相流動床法

## CNTの電子状態

- CNTはカイラリティによって金属的な状態と半導体的な状態が現れる。
- CNTはその長さを無限に考えるとバンド構造をもつ。実際、CNTの擬 $\pi$ 性バンド構造はグラフェンのそれๆもとになる。ただし、グラフェンを直円筒状に巻いているので、そのことを表す条件が加わる。
- $2n + m = 3$ の倍数  $\Rightarrow$  tube  $(n, m)$ は金属的
- $2n + m \neq 3$ の倍数  $\Rightarrow$  tube  $(n, m)$ は半導体的
- $2n + m = 3$ の倍数の時に、HOバンドとLUバンドが縮退し、バンドギャップがゼロになる。
- $2n + m$ 代わりに  $n - m$ を用いても同じである。

## CNTの擬 $\pi$ 性バンド構造

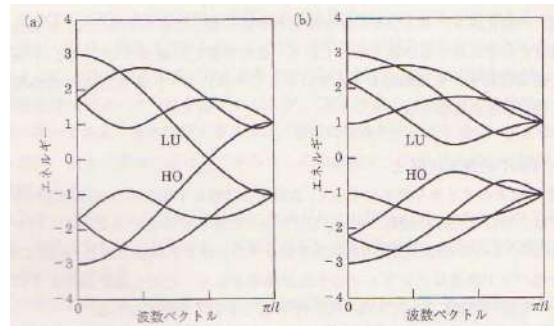


図5.17 CNTの擬 $\pi$ 性バンド構造

(a) 金属的 CNT tube (3, 3) とした。 (b) 半導体的 CNT tube (4, 2) とした。 横軸の波数ベクトルは  $[0, \pi/l]$  で  $l$  は並進距離。縦軸のエネルギーは  $(E - \alpha)/\beta$  の値としている。 $\alpha$  は炭素原子の  $2p$  軌道のクーロン積分,  $\beta$  は隣接炭素の  $2p$  軌道間の共鳴積分である。

## CNTの反応

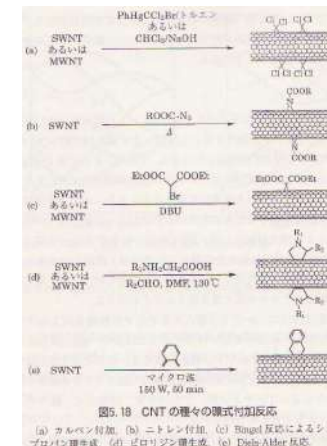


図5.18 CNTの種々の化学反応

(a) カルベン付加, (b) ニートン付加, (c) Baeyer-Villiger 反応によるシクロプロパン環生成, (d) ポリマー付加, (e) Diels-Alder 反応

## 炭素ナノホーン

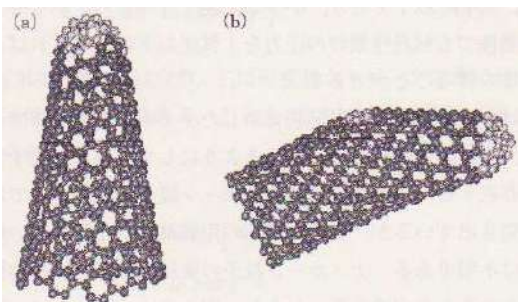


図5.19 カーボンナノホーンの模式図

(a) の模式図の先端には 5 個の五員環があり, (b) は円錐の広がりの途中に 1 個の五員環がある。

## 炭素ナノ繊維

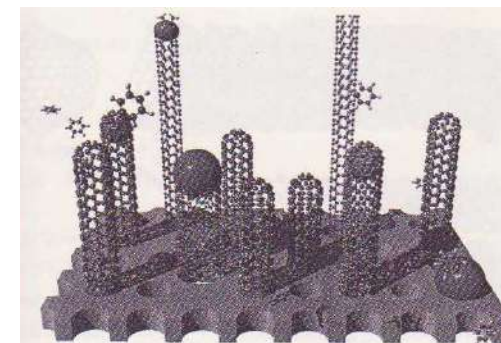
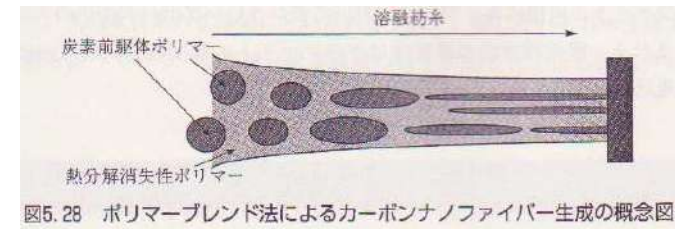
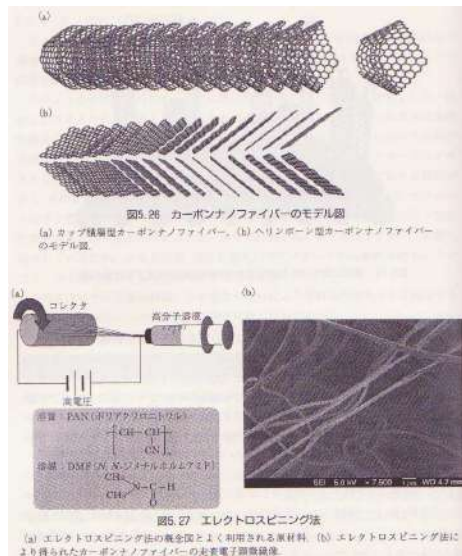


図5.20 基板に置かれた触媒粒子から炭素繊維が成長するモデル図



## 炭素繊維

## Preparation Procedures for Carbon Fibers

| Hydrocarbon                               | Rayon                            | Pitch                                              | PAN                                                   | Precursor         |
|-------------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|-------------------|
|                                           |                                  | mesophase synthesis                                |                                                       | Pretreatment      |
|                                           | wet                              | melt                                               | wet                                                   | Spinning          |
|                                           | Heat treatment<br>240°C<br>5 min | 200-400°C<br>3 hours                               | 200-300°C<br>1-2 hours                                | Stabilization     |
| 1000-1100°C<br>dispersed catalyst<br>(Fe) | 400-2000°C<br>4 min              | 800-1200°C<br>5 min                                | 1000-1500°C<br>5 min                                  | Carbonization     |
|                                           |                                  |                                                    |                                                       | Surface Treatment |
|                                           | 3000-3200°C<br>1 min             | 1500-2800°C                                        | 2200-3000°C<br>1 min                                  | Graphitization    |
|                                           |                                  |                                                    |                                                       | Surface Treatment |
| Graphite Whisker                          | Carbon Fiber                     | Carbon Fiber<br>Graphitized Fiber<br>C/C composite | Carbon Fiber<br>Graphitized Fiber<br>High performance | Product           |



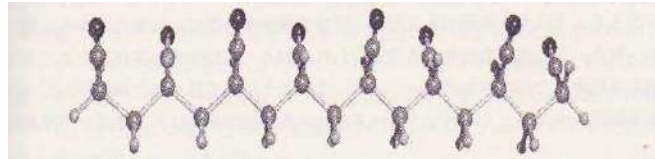


図5.29 ポリアクリロニトリルの一部分のモデル図

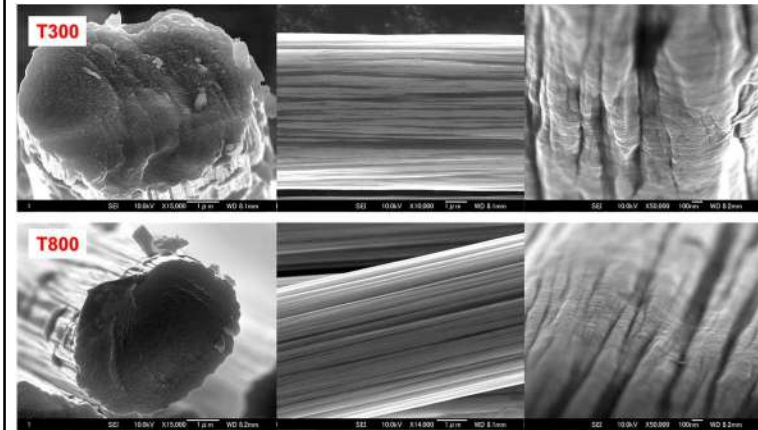


図5.30 ポリアクリロニトリルを利用した炭素繊維生成の流れ

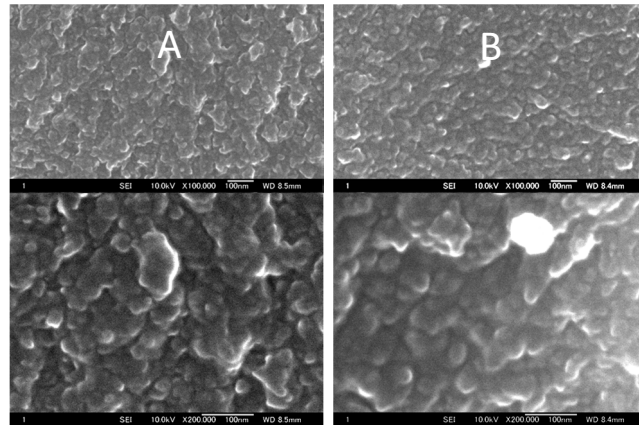


図5.31 PAN 繊維の典型的な断面構造

## T300 & T800

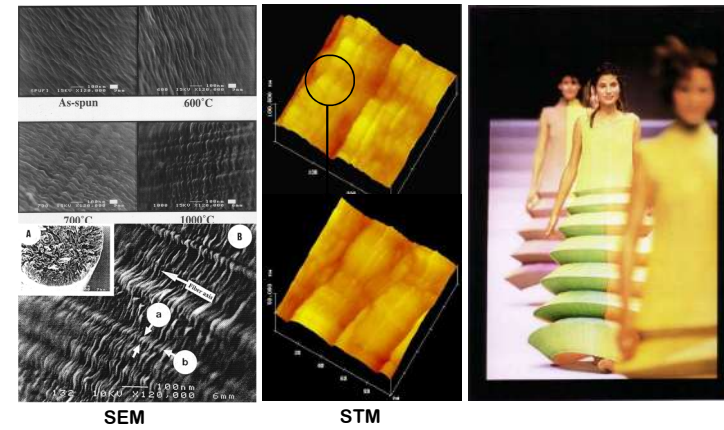


## Cross-sections PAN Based CFs

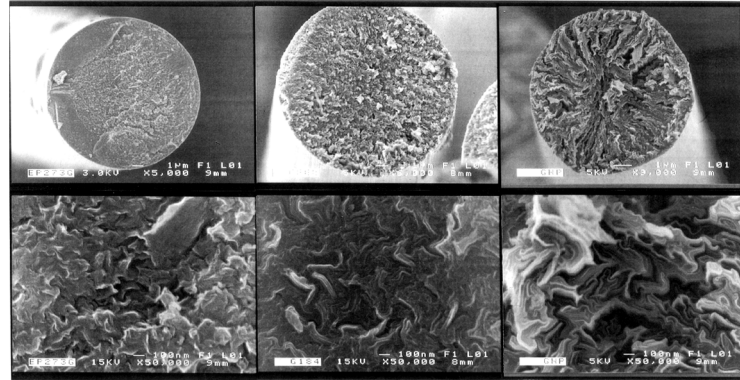


## Nano Units in Mesophase Pitch Based Carbon Fiber

### Micro-domain and Domain

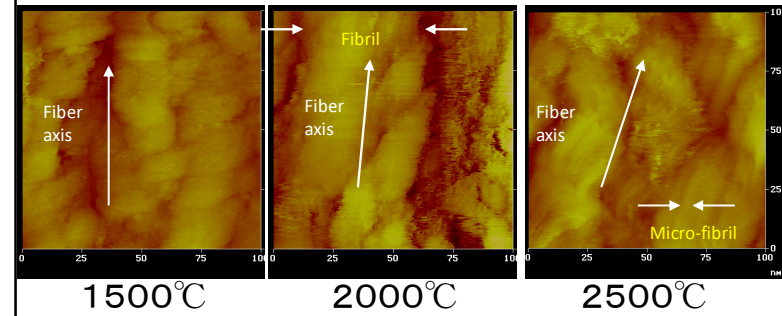


### Cross-Sections of Carbon Fibers

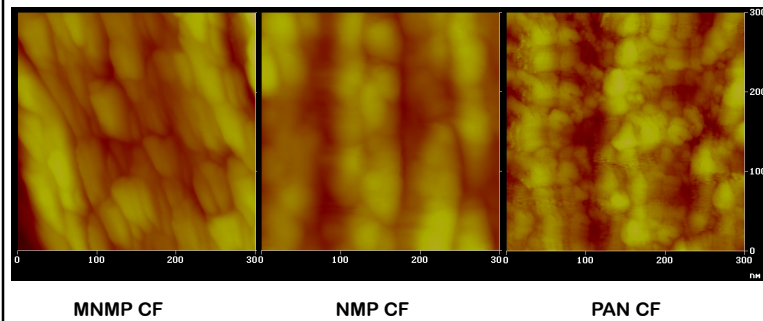


### Surface of PAN CFs (STM)

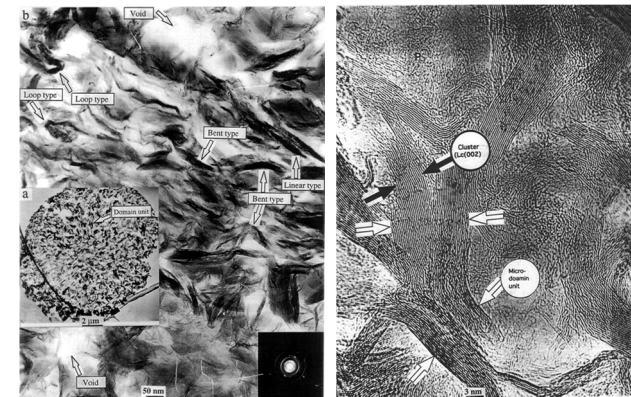
100 nm scaled magnification



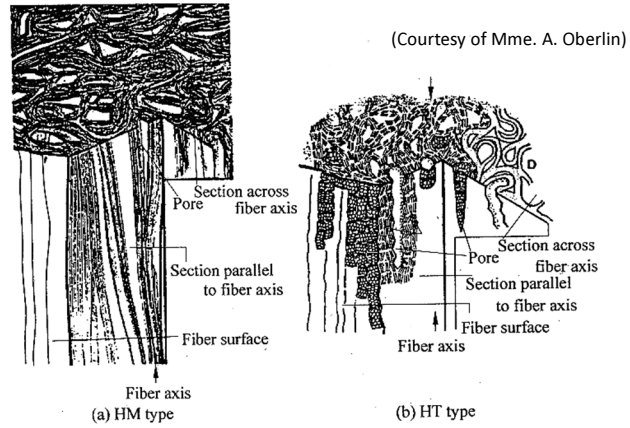
### Nano Units in Various Precursor derived Carbon Fiber



### Cross-section (TEM)



## Structure Models for PAN-Based Carbon Fibers



## Mechanical Behaviors of Carbon Fibers

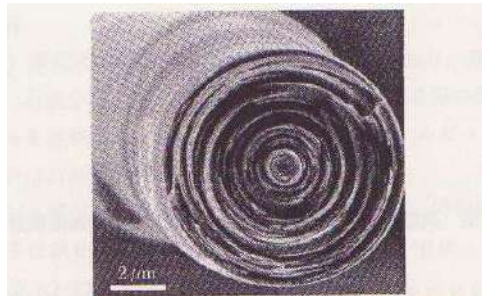
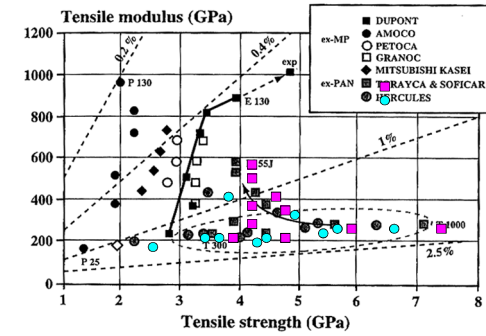


図5.34 気相成長炭素繊維断面の走査電子顕微鏡写真