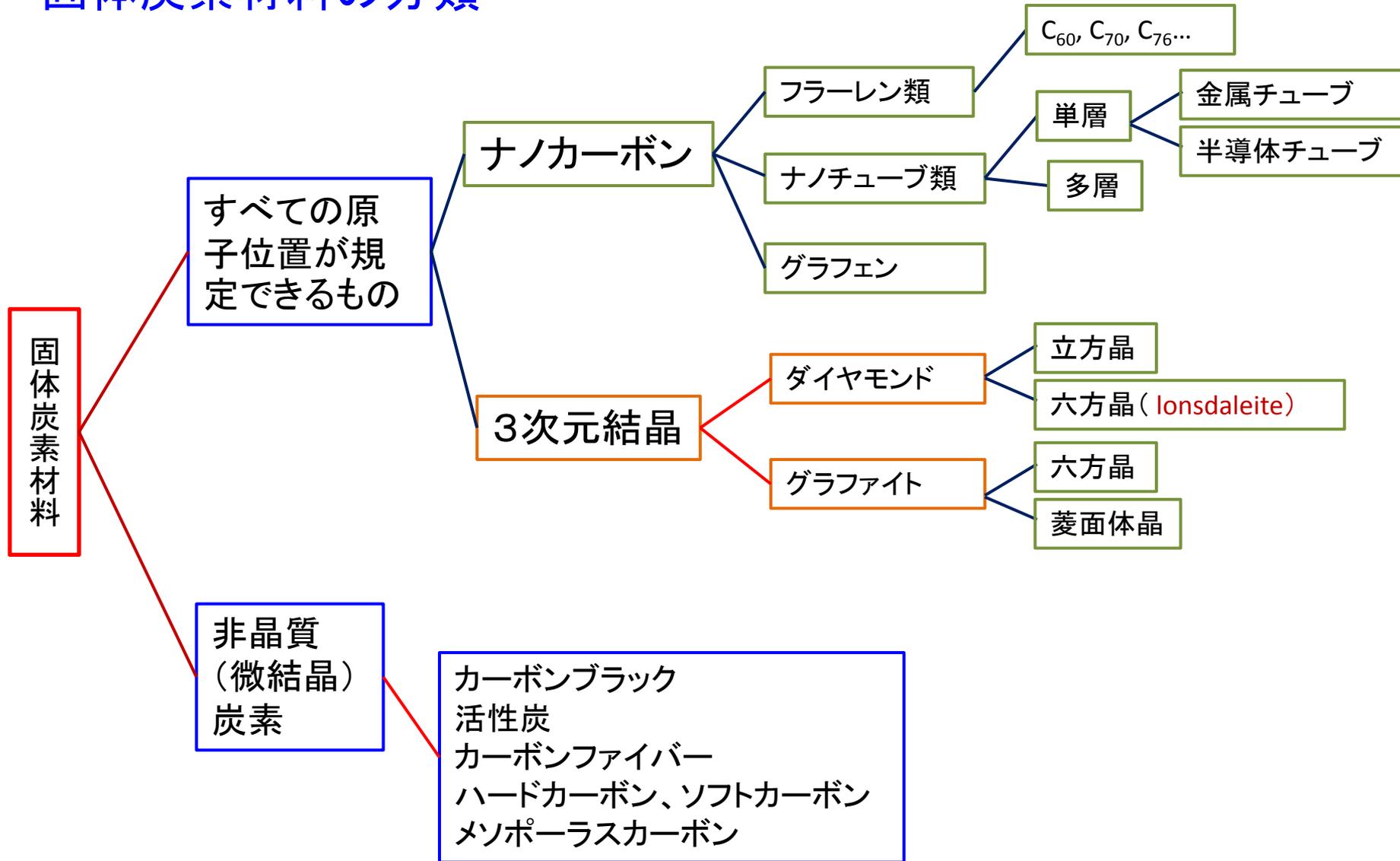


固体炭素材料の分類と各々の構造的特徴

ー結晶構造、電子構造、振動モードなどー

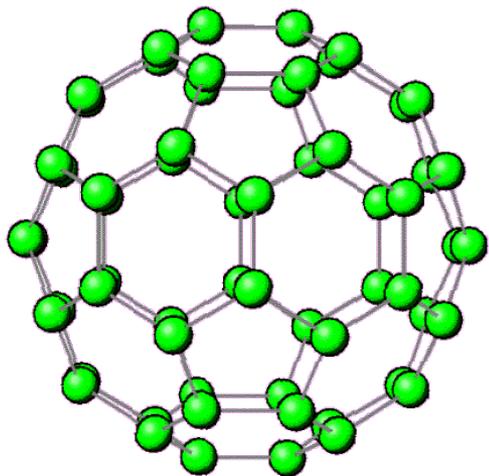
名古屋工業大学 川崎晋司

固体炭素材料の分類



ナノカーボン

フラーレン

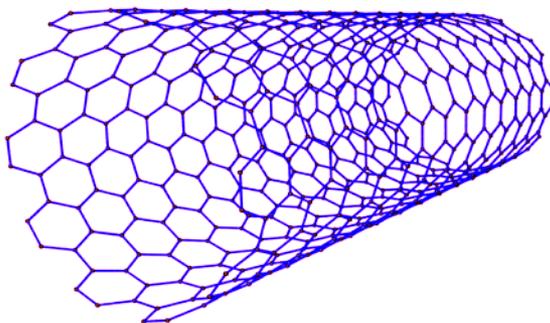


1985年発見

0次元(点)

1996年ノーベル賞

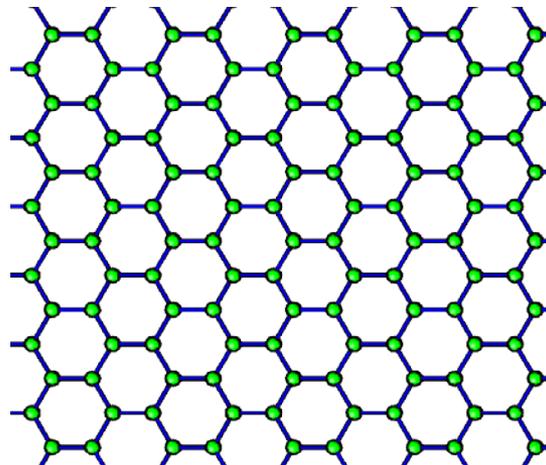
ナノチューブ



1991年発見

1次元(線)

グラフェン

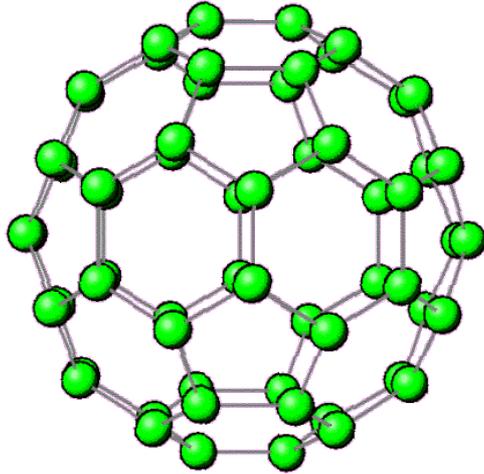


2004年

2次元(面)

2010年ノーベル賞

C_{60}



構造の特徴:

- A) 点群 = I_h
- B) オイラーの法則から5員環は12個
- C) IPR (5員環は隣り合わない)
- D) 原子間距離
(6員環 = 0.143 nm, 5員環 = 0.139 nm)

IR, Raman

I_h	E	$12C_5$	$12C_5^2$	$20C_3$	$15C_2$	i	$12S_{10}$	$12S_{10}^3$	$20S_6$	15σ	
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	(R_x, R_y, R_z) $x^2 + y^2 + z^2$
T_{1g}	3	$\frac{1}{2}(1 + \sqrt{5})$	$\frac{1}{2}(1 - \sqrt{5})$	0	-1	3	$\frac{1}{2}(1 - \sqrt{5})$	$\frac{1}{2}(1 + \sqrt{5})$	0	-1	
T_{2g}	3	$\frac{1}{2}(1 - \sqrt{5})$	$\frac{1}{2}(1 + \sqrt{5})$	0	-1	3	$\frac{1}{2}(1 + \sqrt{5})$	$\frac{1}{2}(1 - \sqrt{5})$	0	-1	
G_g	4	-1	-1	1	0	4	-1	-1	1	0	
H_g	5	0	0	-1	1	5	0	0	-1	-1	
A_u	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	(x, y, z) $(2z^2 - x^2 - y^2,$ $x^2 - y^2,$ $xy, yz, zx)$
T_{1u}	3	$\frac{1}{2}(1 + \sqrt{5})$	$\frac{1}{2}(1 - \sqrt{5})$	0	-1	-3	$-\frac{1}{2}(1 - \sqrt{5})$	$-\frac{1}{2}(1 + \sqrt{5})$	0	1	
T_{2u}	3	$\frac{1}{2}(1 - \sqrt{5})$	$\frac{1}{2}(1 + \sqrt{5})$	0	-1	-3	$-\frac{1}{2}(1 + \sqrt{5})$	$-\frac{1}{2}(1 - \sqrt{5})$	0	1	
G_u	4	-1	-1	1	0	-4	1	1	-1	0	
H_u	5	0	0	-1	1	-5	0	0	1	-1	

Raman active

IR active

C_{60} の振動モード =

$$2A_g + 3T_{1g} + 4T_{2g} + 6G_g + 8H_g + A_u + 4T_{1u} + 5T_{2u} + 6G_u + 7H_u$$

IRは4本 (526, 576, 1182, 1428 cm^{-1})

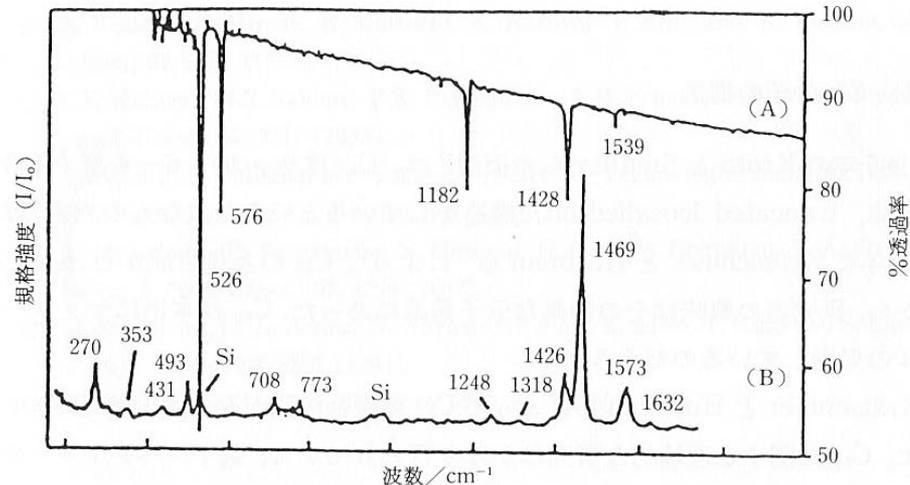
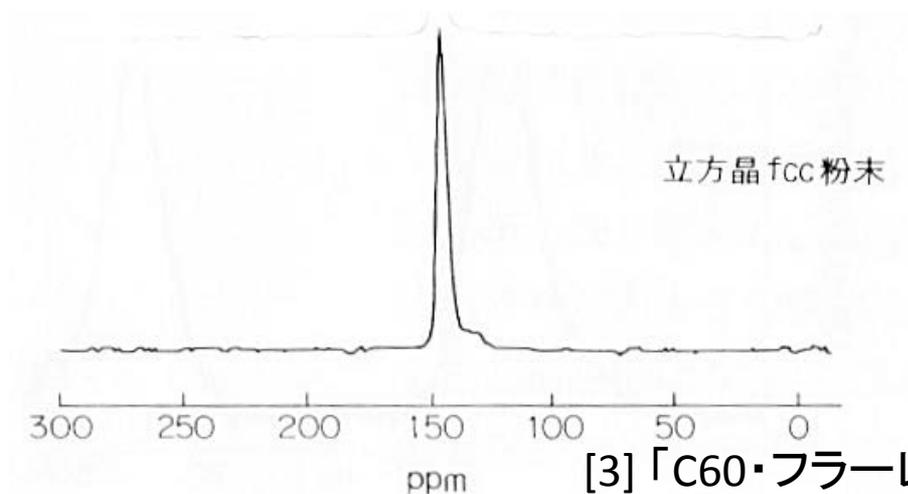


図5.1 C_{60} の (A) IR と (B) Raman スペクトル (A. M. Rao et al., *Science*, 259, 955 (1993))

より). [7] 篠原久典、齋藤弥八「フラーレンの化学と物理」(名古屋大学出版会)

NMR



固体でもシャープで1本のシグナル



- (1) 固体中でもC60分子は高速回転(室温で毎秒100回転以上)
- (2) すべてのC原子は等価

XRD

室温で安定な相 : fcc-C60 (>260 K)

空間群 = Fm-3m

A=1.415 nm (270 K)

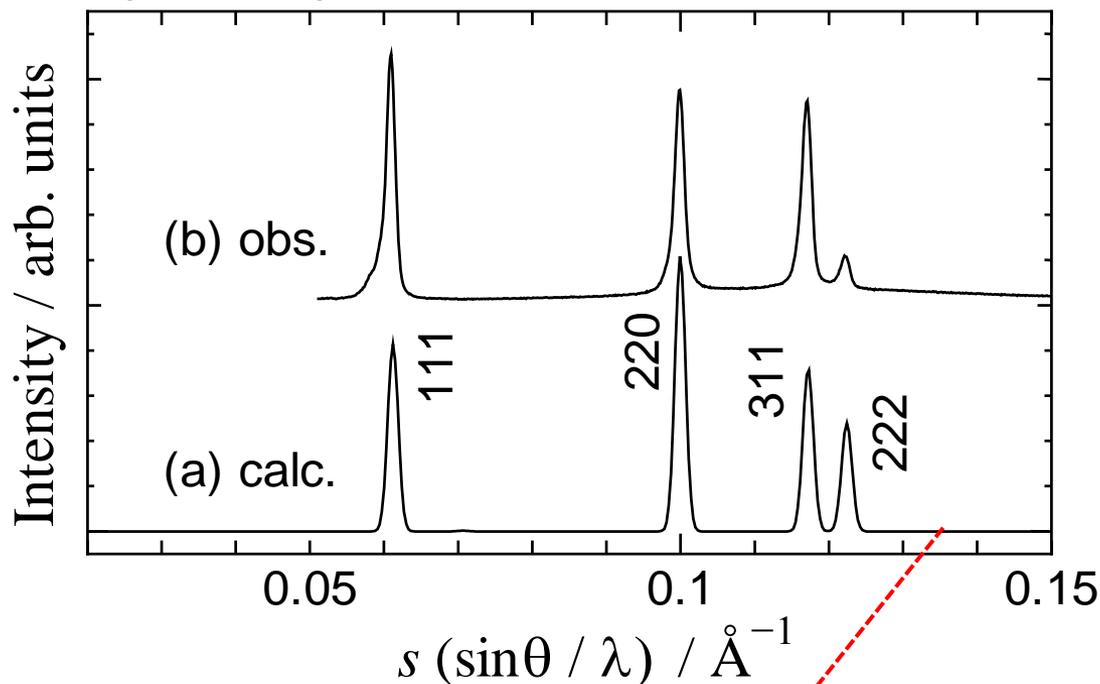
200は分子散乱因子が
ほぼゼロとなり見えない
(fccの消滅則は
hklが全て奇数か偶数)

低温では : sc-C₆₀ (<260 K)

空間群 = Pa-3

A=1.407 nm (170 K)

C60分子はシンクロ回転



C₆₀が高速自由回転していると考え分子構造因子
S_Mを0次の球状ベッセル関数 j₀を用いて次のよう
に近似。(P. A. Heiney et al., PRL, **66**, 2911, (1991))

$$S_M(s) = 60 \underset{\substack{\uparrow \\ \text{炭素の原子散乱因子}}}{f_c(s)} j_0(QR) = \frac{60 f_c(s) \sin(QR)}{QR}$$

炭素の原子散乱因子

電子構造

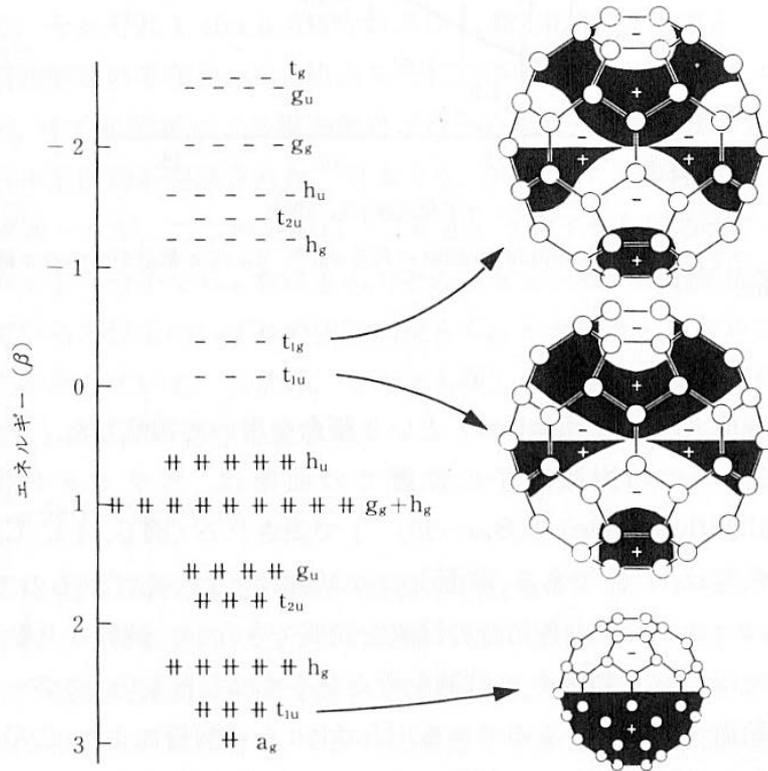
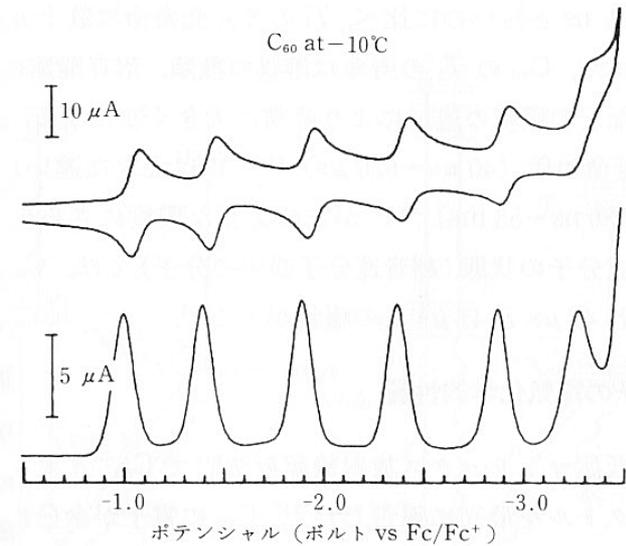


図5.5 C_{60} の Hückel 分子軌道²⁷⁾. h_u が HOMO 軌道になり, t_{1u} が LUMO 軌道になる.

[7] 篠原久典、齋藤弥八「フラーレンの化学と物理」(名古屋大学出版会)

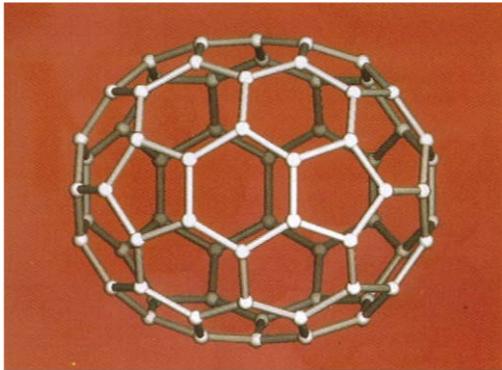
CV



6つの還元波

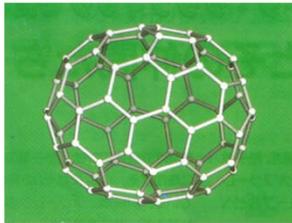
LUMO、HOMOが深い → C_{60}^+ にはなりにくい

高次フラーレン

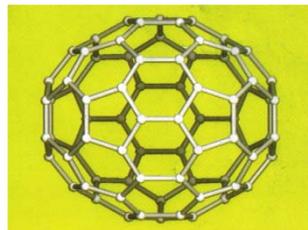


C70 (D_{5h})

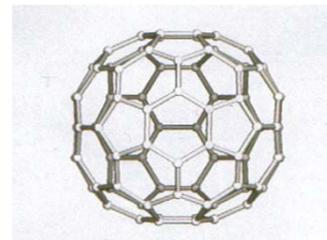
C₆₀を赤道で2つに分け36度回転させたのち赤道部分に6員環のベルトを入れるとできる



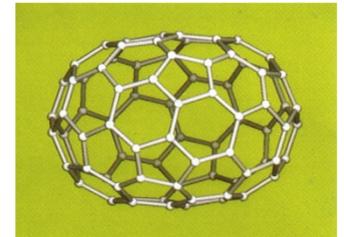
C76



C78



C82



C84

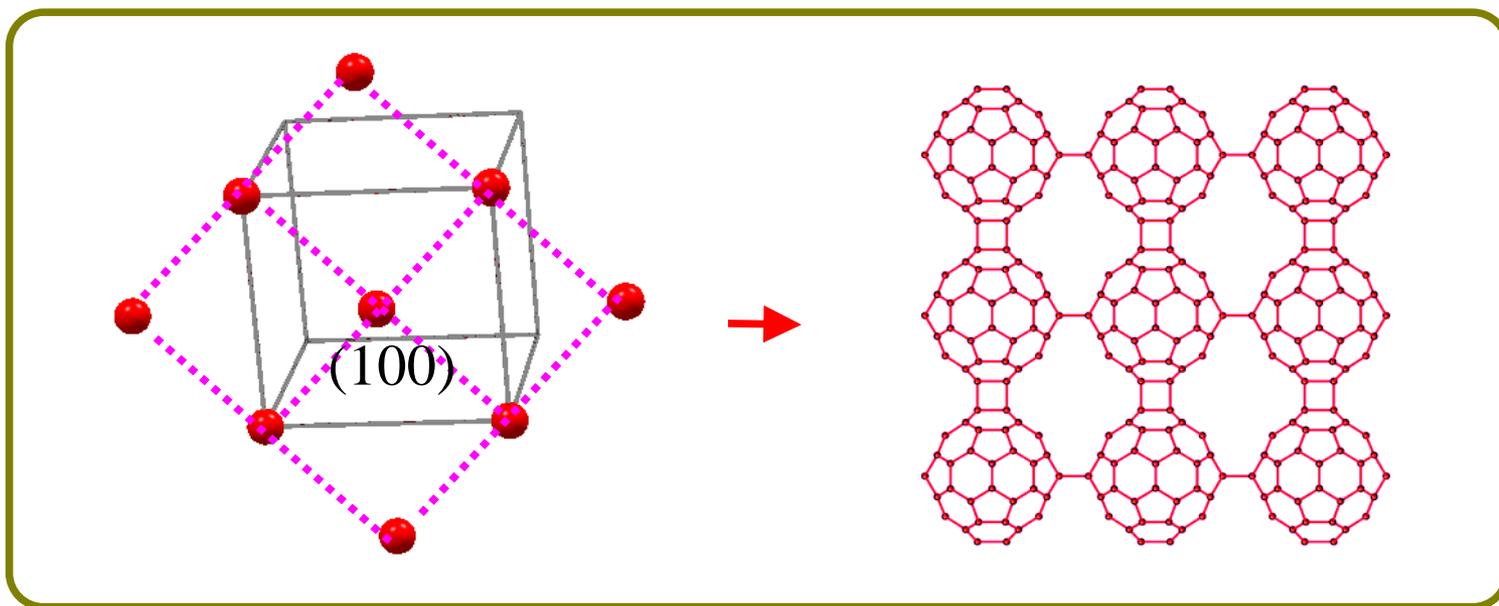
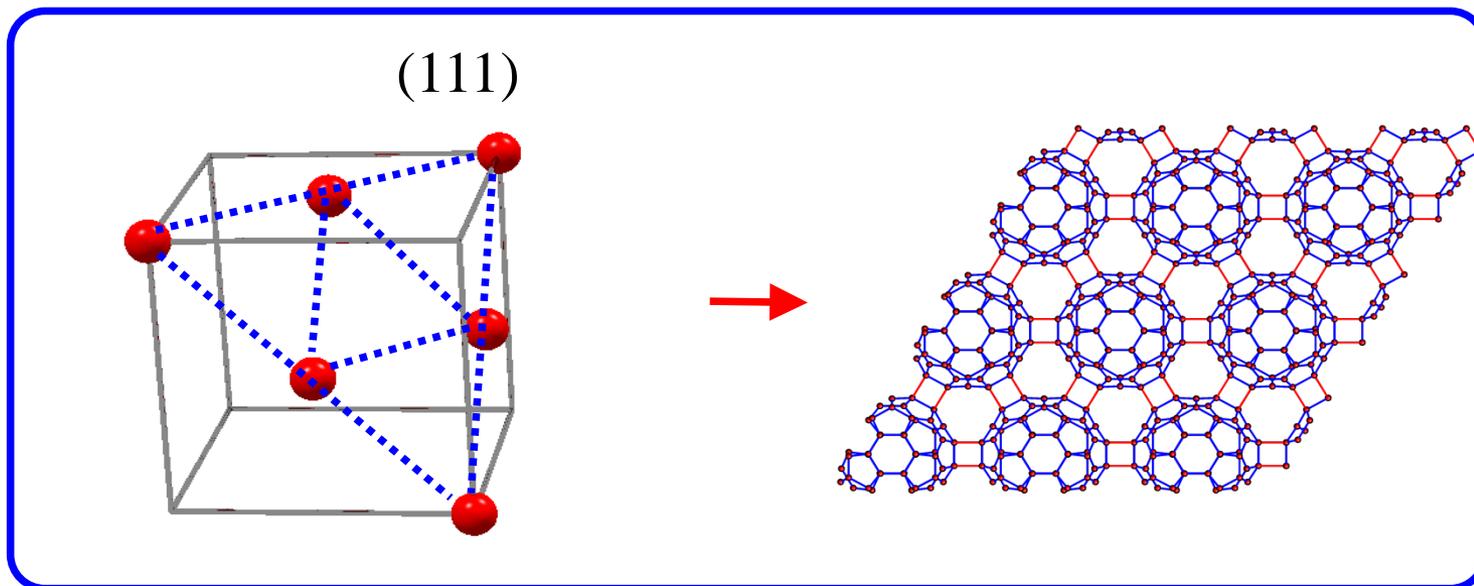
[3] 「C₆₀・フラーレンの化学」(化学同人)

内包フラーレン

金属元素だけでなく、水素などの軽元素も内包される

フラーレンポリマー

高圧下で加熱するとC₆₀が重合



単層カーボンナノチューブ (SWCNT)

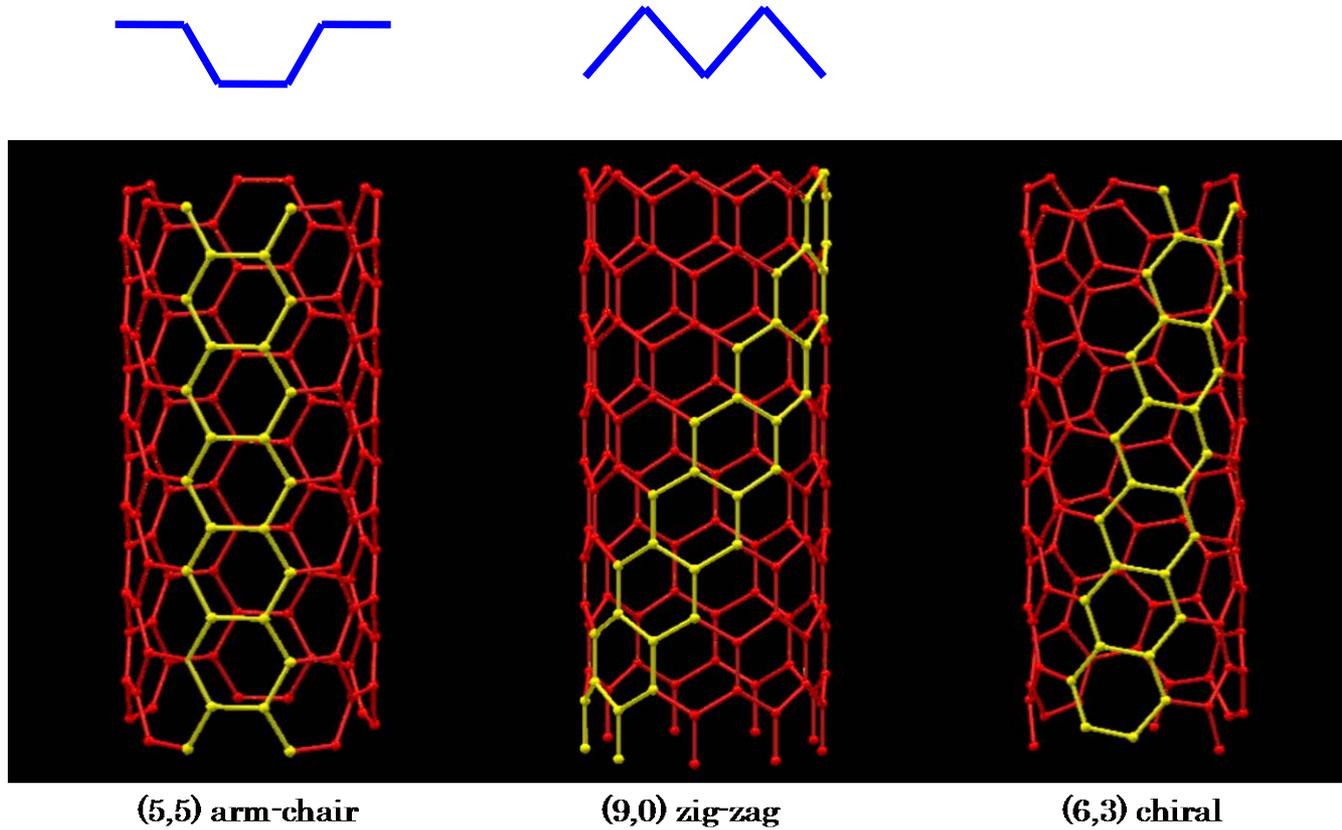
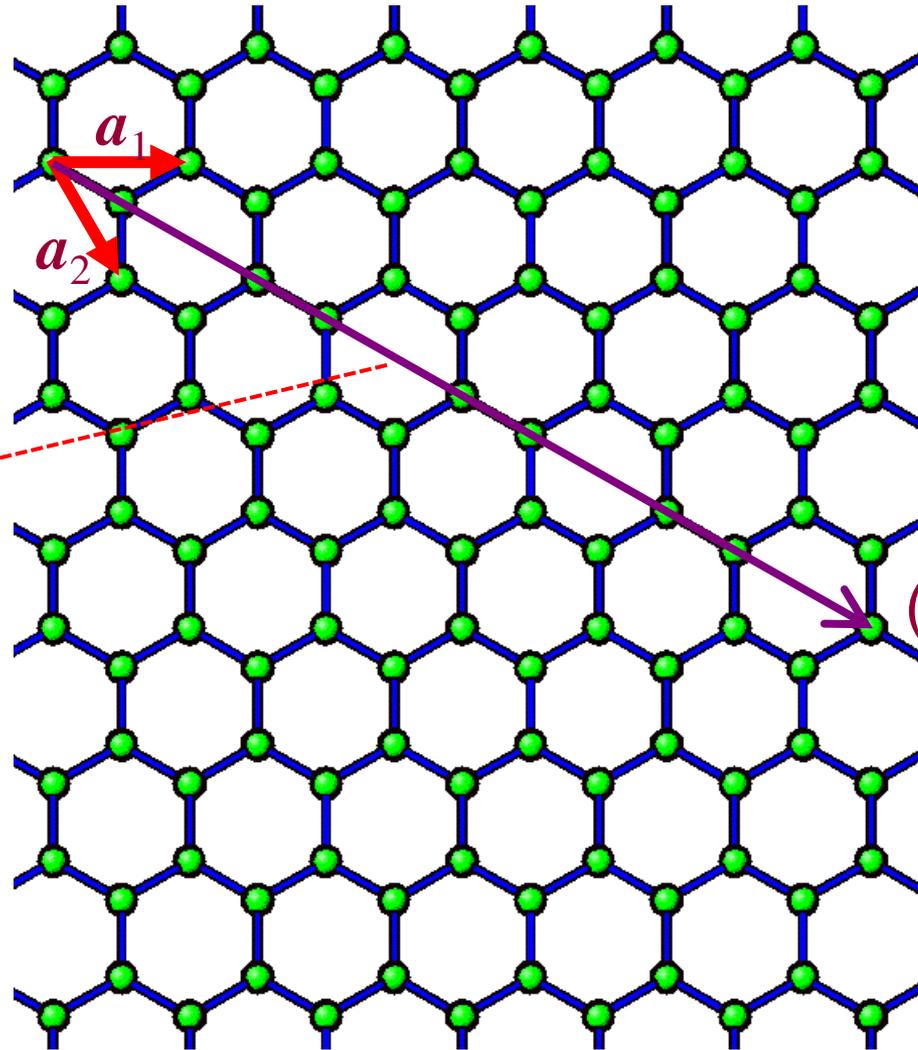


Fig. 1-4 Structural models of carbon nanotubes.

カイラリティ (n, m)



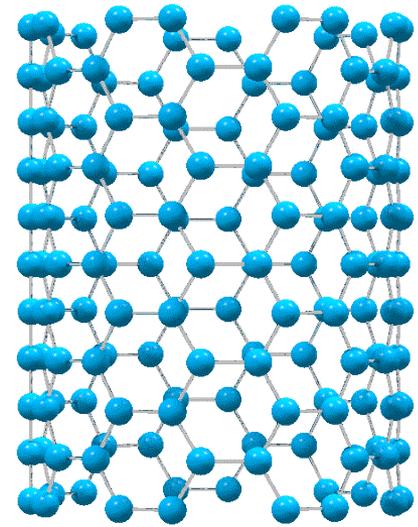
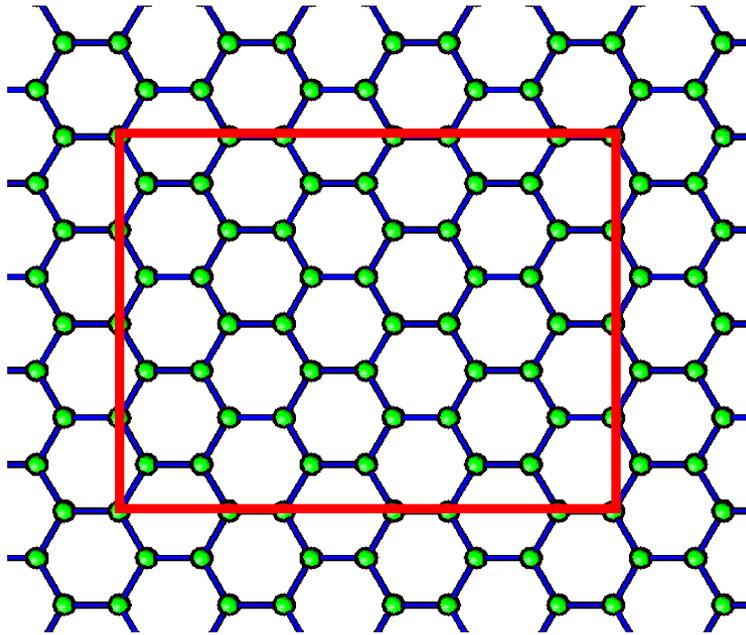
ここがチューブの底辺
(この場合はアームチェア型)

(4, 4)

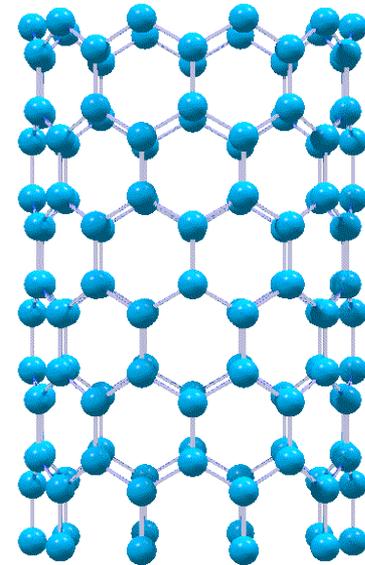
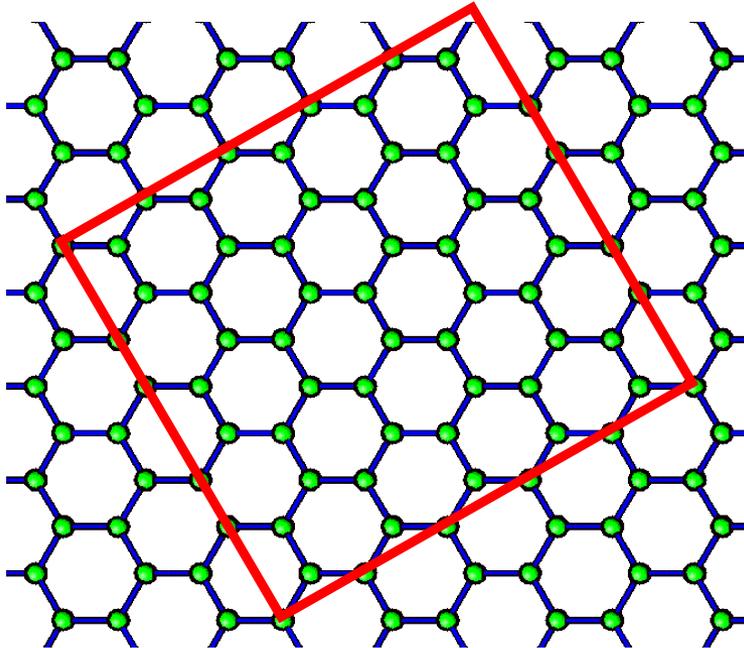
チューブ直径 d_t

$$d_t = \frac{L}{\pi} = \frac{a\sqrt{n^2 + m^2 + nm}}{\pi}$$

a はC-C結合距離



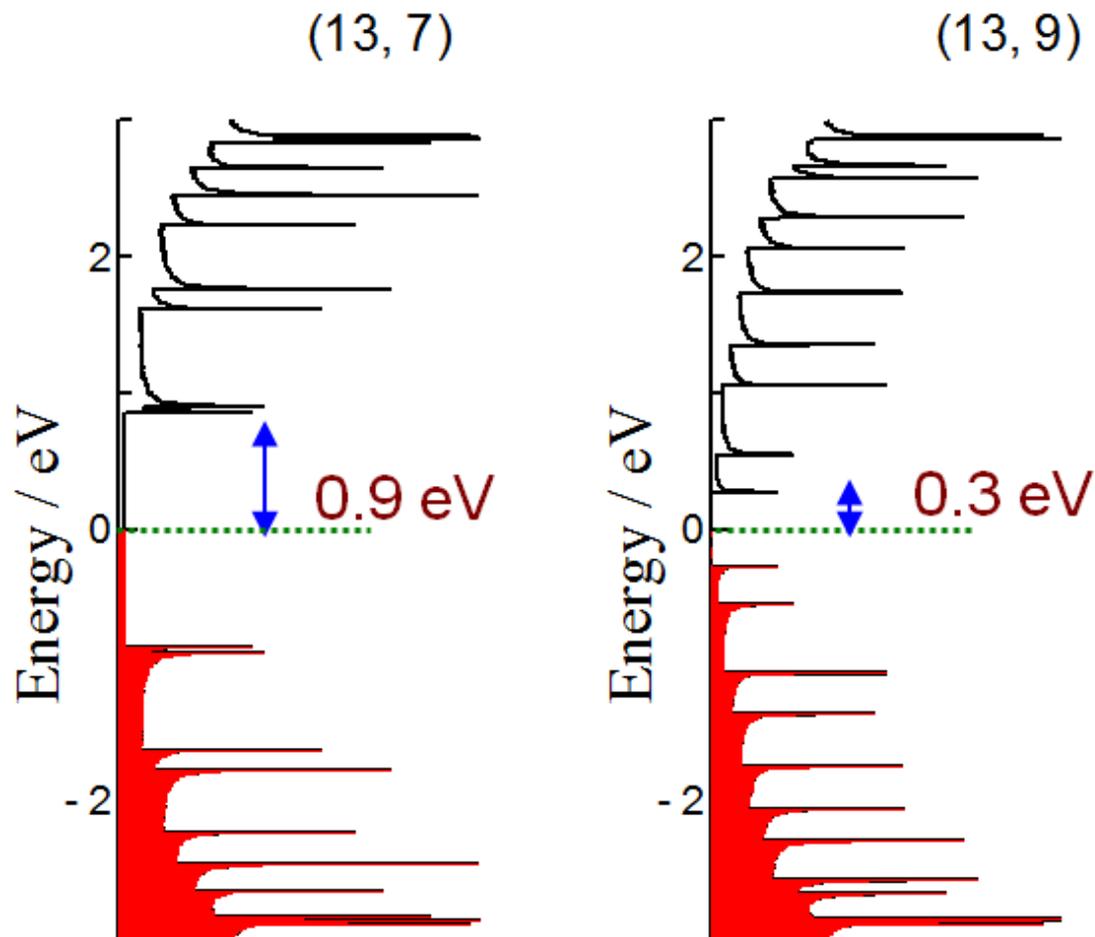
アームチェア型



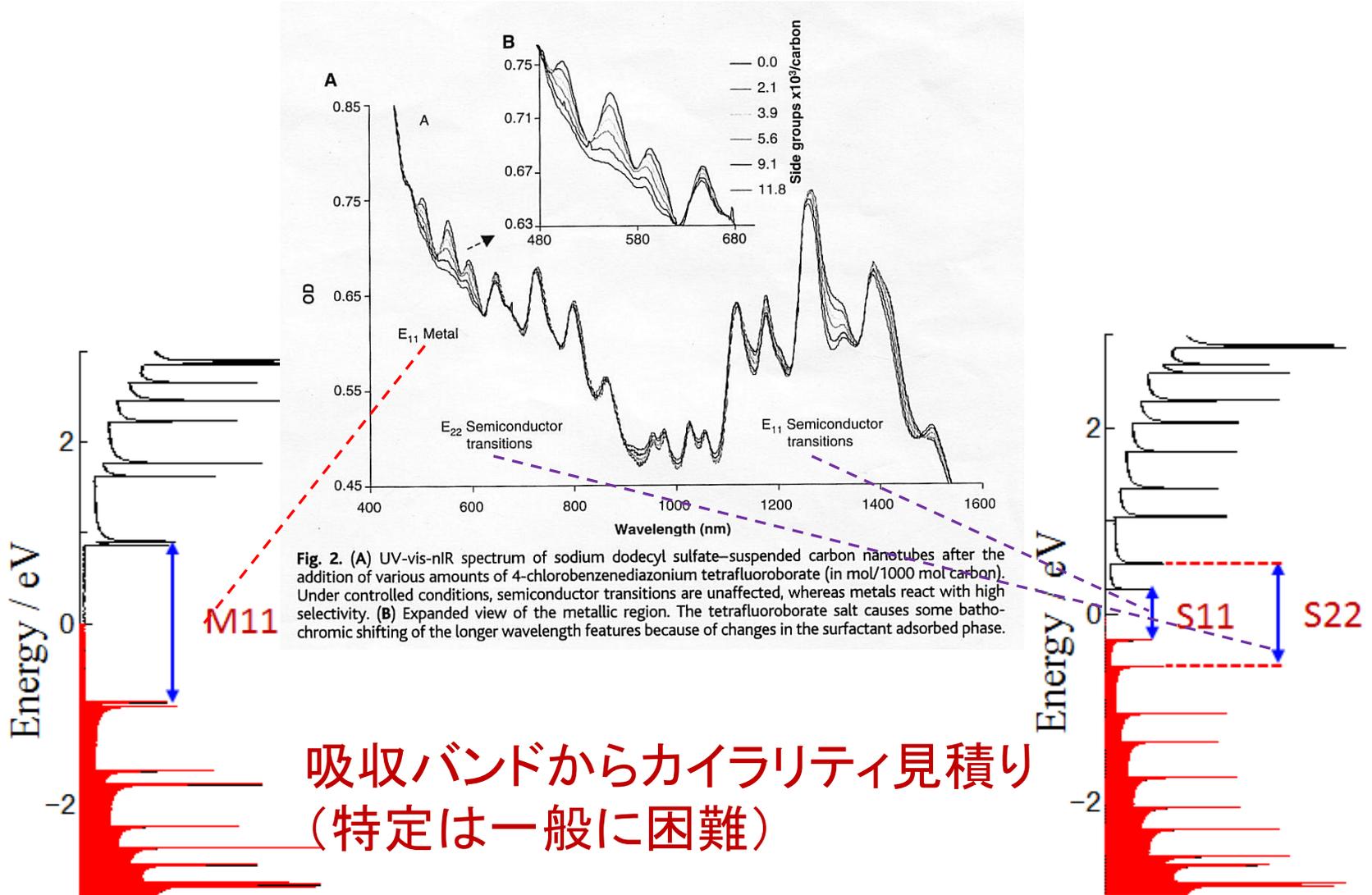
ジグザグ型

金属チューブと半導体チューブ

$n - m = 3$ の倍数: 金属チューブ

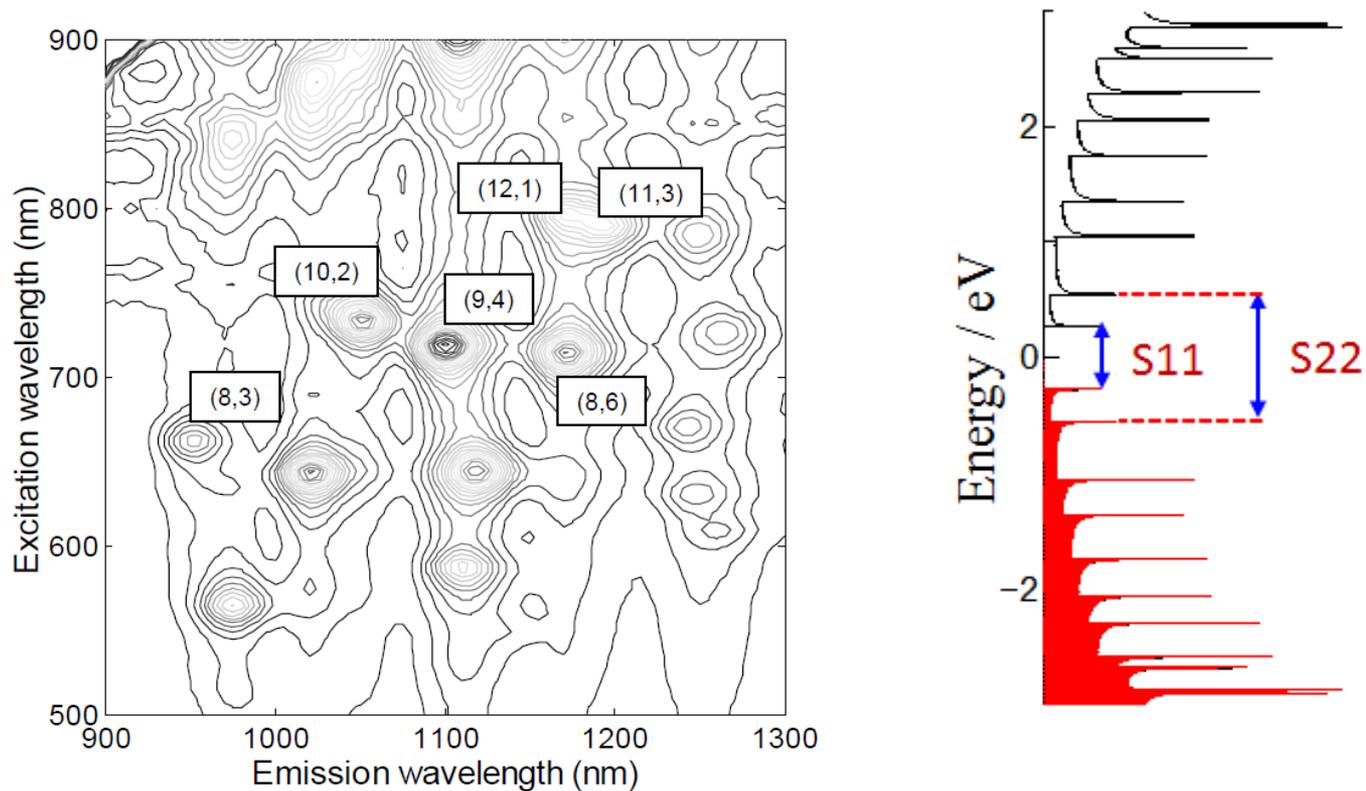


UV-Vis-nIR 吸収



近赤外蛍光分光

もっとも強力なカイラリティ決定手法だが半導体チューブだけ
(金属チューブは発光しない)

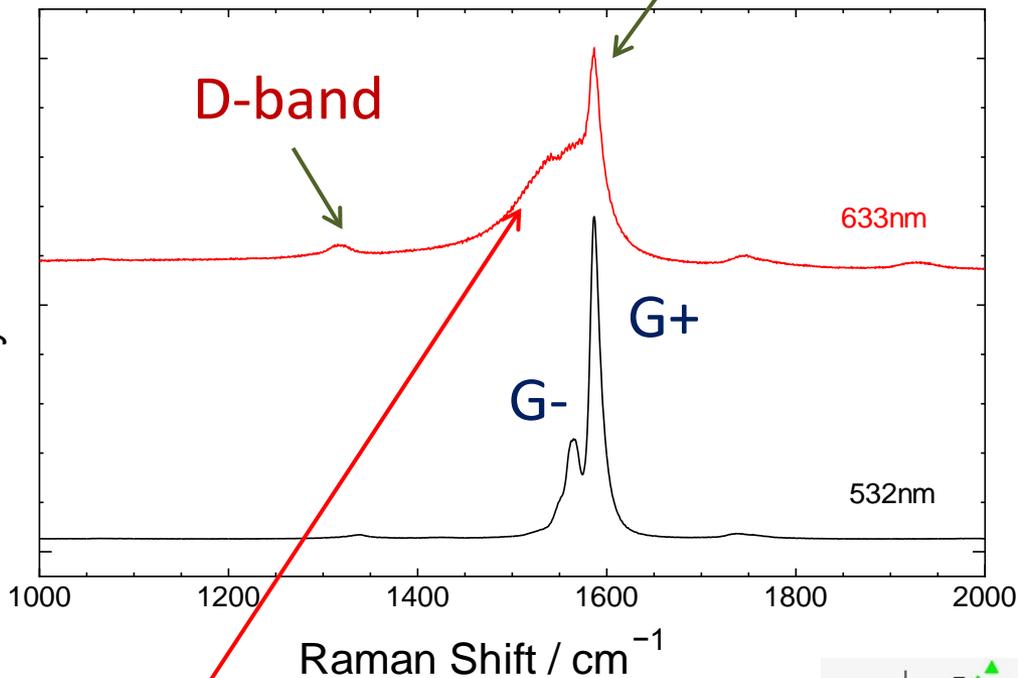


[20] Web site of prof. Maruyama (Tokyo Univ.)

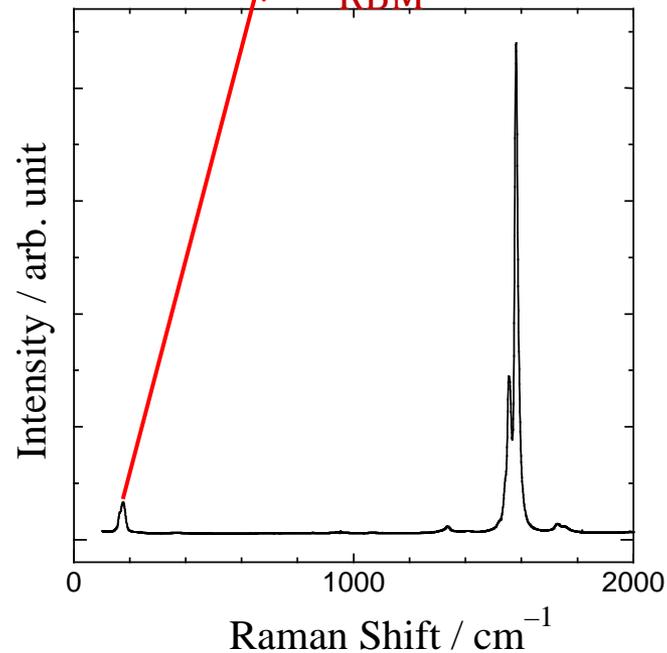
S22で吸収してS11で発光する

ラマンスペクトル

Intensity / arb. units

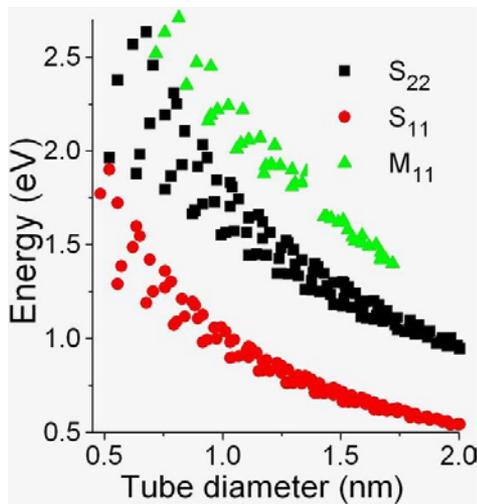


$$d_t = \frac{248}{\omega_{\text{RBM}}}$$



BWF プロファイル: 金属
チューブ (プラズマ振動)

G+は軸方向、G-はそれに垂直



片浦プロットからカイ
ラリティ見積もり
(特定は困難)

Table 10.1: Basis Functions for Point Groups D_{nd} and Numbers of Raman and IR Active modes.

Basis functions		D_n		$C_{N/\Omega}$	Achiral		Chiral
g	u	$2j$	$2j+1$		$(2j, 2j)$	others	(n, m)
$(x^2 + y^2, z^2)^R$		A_1	A_1	A	4	3	4
	z^{IR}, R_z	A_2	A_2	A	(0)	(1)	(4)
$(xz, yz)^R$	$(x, y)^{IR}$ (R_x, R_y)	E_1	E_1	E_1	4(7)	6(5)	5(5)
$(x^2 - y^2, xy)^R$		E_2	E_2	E_2	8	6	6
Total		$6N - 4$			16(7)	16(6)	15(9)

Numbers without and with parentheses denote the numbers of Raman and IR active modes, respectively.

The superscripts R and IR , respectively, denote Raman-active and infrared-active modes.

for armchair nanotubes (even $n = 2j$ with D_{nh} symmetry)[†]

$$\begin{aligned} \Gamma_{2j}^{vib} = & 4A_{1g} + 2A_{1u} + 4A_{2g} + 2A_{2u} + 2B_{1g} \\ & + 4B_{1u} + 2B_{2g} + 4B_{2u} + 4E_{1g} + 8E_{1u} + 8E_{2g} \\ & + 4E_{2u} + \dots + 4E_{(j-1)g} + 8E_{(j-1)u} \end{aligned}$$

for zigzag nanotubes (even $n = 2j$ with D_{nh} symmetry):

$$\begin{aligned} \Gamma_{2j}^{vib} = & 3A_{1g} + 3A_{1u} + 3A_{2g} + 3A_{2u} \\ & + 3B_{1g} + 3B_{1u} + 3B_{2g} + 3B_{2u} \\ & + 6E_{1g} + 6E_{1u} + 6E_{2g} + 6E_{2u} \\ & + \dots + 6E_{(j-1)g} + 6E_{(j-1)u}. \end{aligned}$$

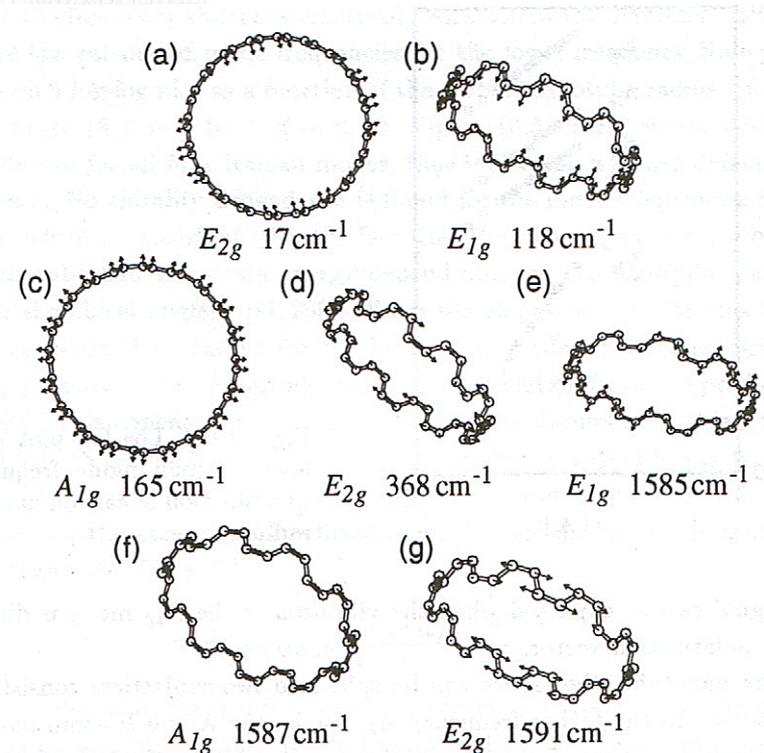
For armchair and zigzag nanotubes (odd $n = 2j + 1$ with D_{nd} symmetry):

$$\begin{aligned} \Gamma_{2j+1}^{vib} = & 3A_{1g} + 3A_{1u} + 3A_{2g} + 3A_{2u} \\ & + 6E_{1g} + 6E_{1u} + 6E_{2g} + 6E_{2u} \\ & + \dots + 6E_{jg} + 6E_{ju}. \end{aligned}$$

For chiral nanotubes:

$$\Gamma_N^{vib} = 6A + 6B + 6E_1 + 6E_2 + \dots + 6E_{N/2-1}.$$

Chiralチューブは15本、
Achiralチューブは16本
がラマン活性



[19] R. Saito, Physical properties of carbon nanotubes, (Imperial College press), (1998)

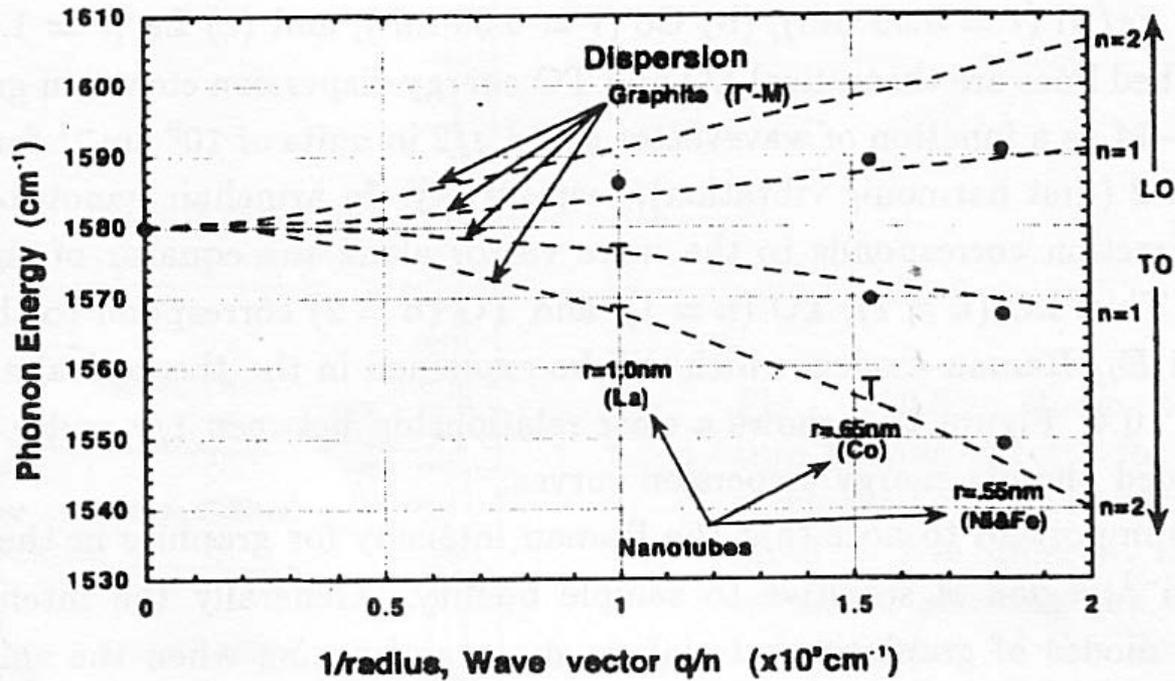


Fig. 10.2: Plot of the observed Raman frequencies for several different single-wall carbon nanotube samples, prepared with different catalysts under different growth conditions yielding different mean nanotube radii r : (a) Fe/Ni ($r = 0.55$ nm), (b) Co ($r = 0.65$ nm), and (c) La ($r = 1.0$ nm). The dashed lines are theoretical LO and TO energy dispersion curves for graphite along Γ -M as a function of q and $q/2$ for $n = 1$ and $n = 2$ (first harmonic vibration), respectively. Solid dots and the symbol 'T' correspond to the observed frequencies of the peaks and shoulders in the Raman spectra, respectively [202].

(10,10)チューブのフォノン分散曲線

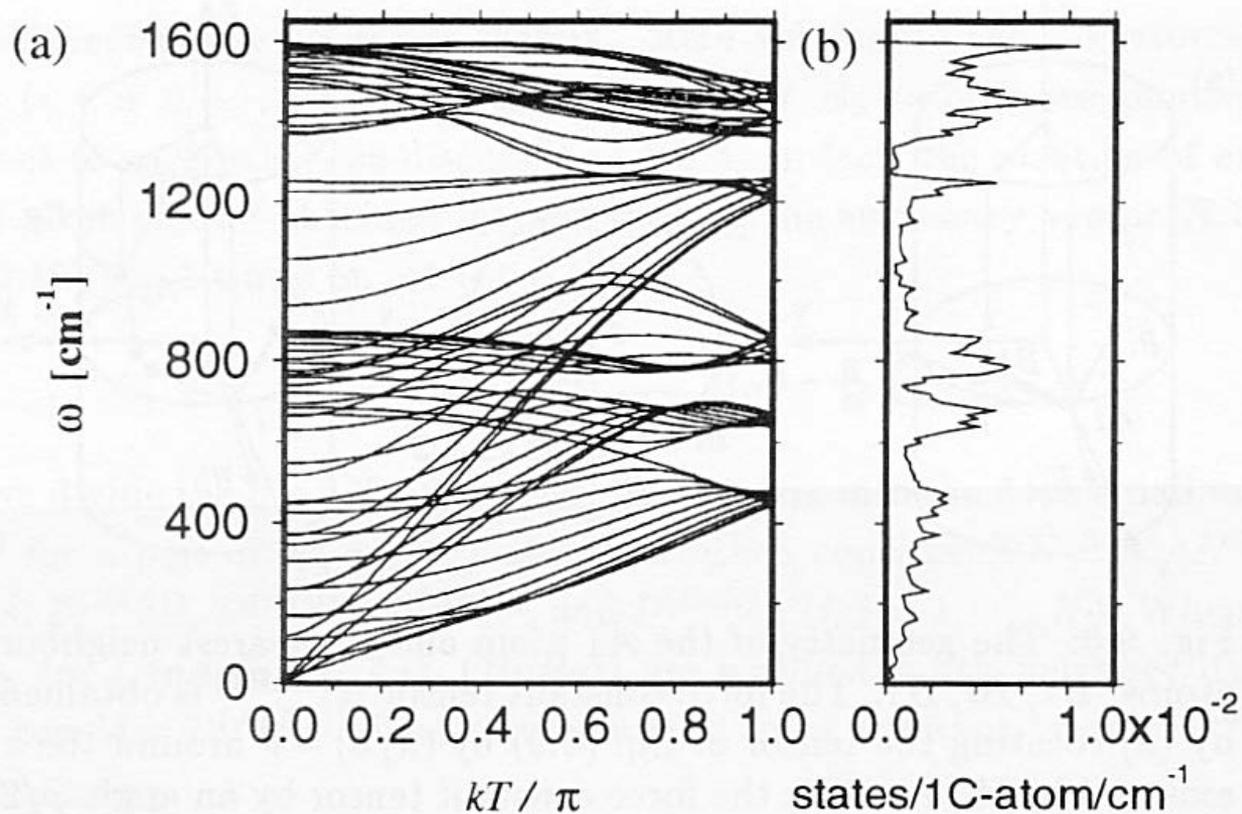
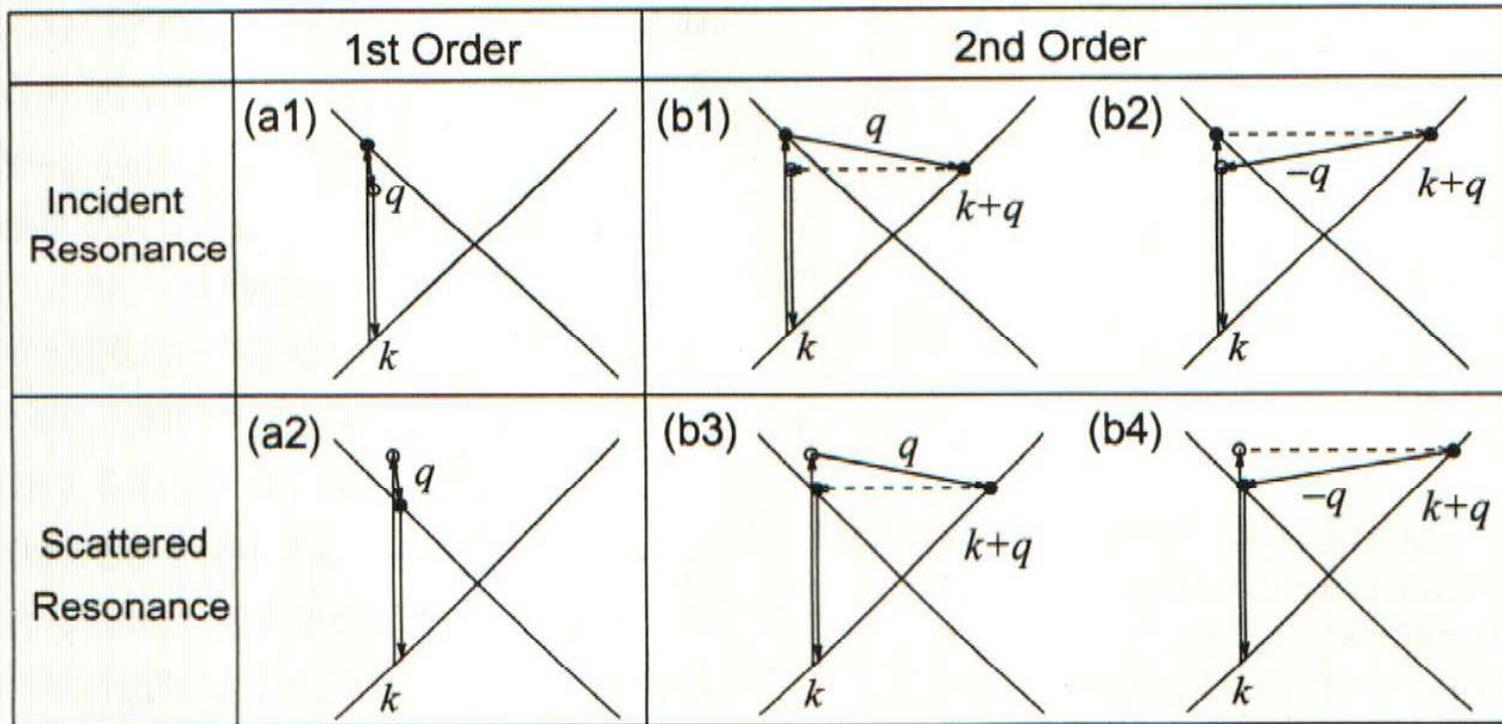


Fig. 9.7: (a) The calculated phonon dispersion relations of an armchair carbon nanotube with $C_h = (10,10)$. The number of degrees of freedom is 120 and the number of distinct phonon branches is 66. (b) Phonon density of states of (10,10) nanotubes.



[21] 齋藤理一郎、「ナノカーボンの共鳴ラマン分光」、炭素、2002

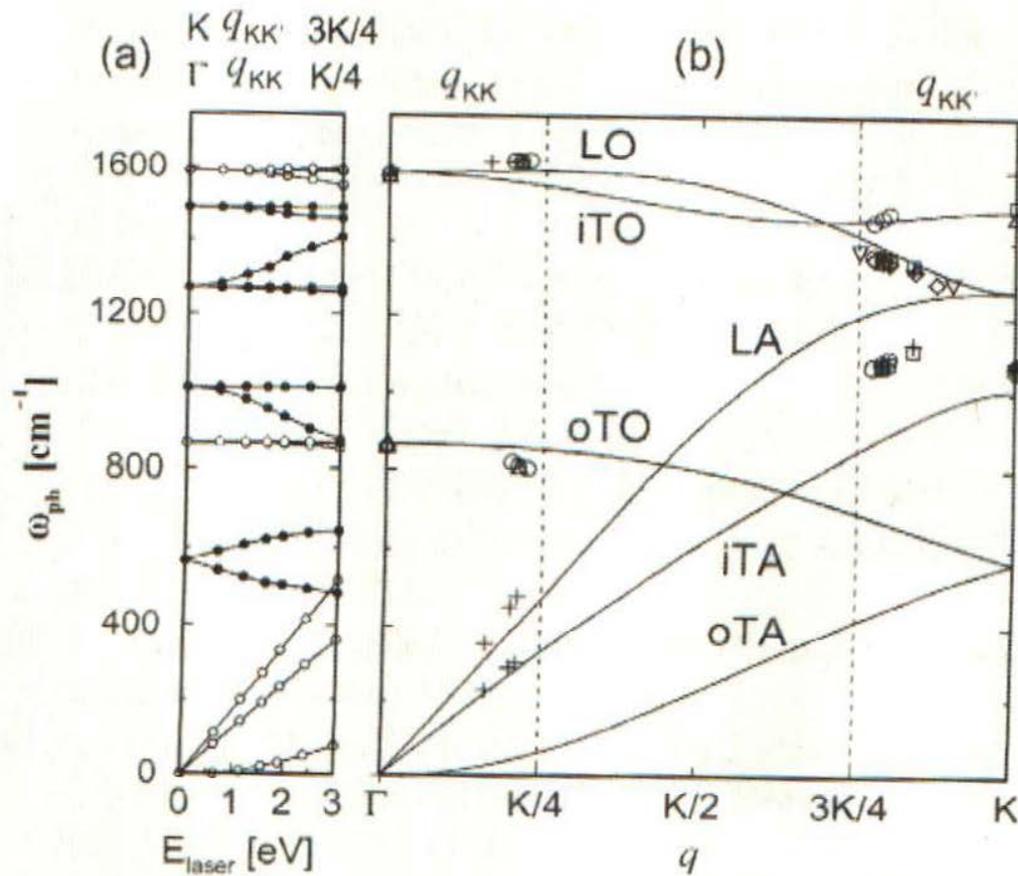
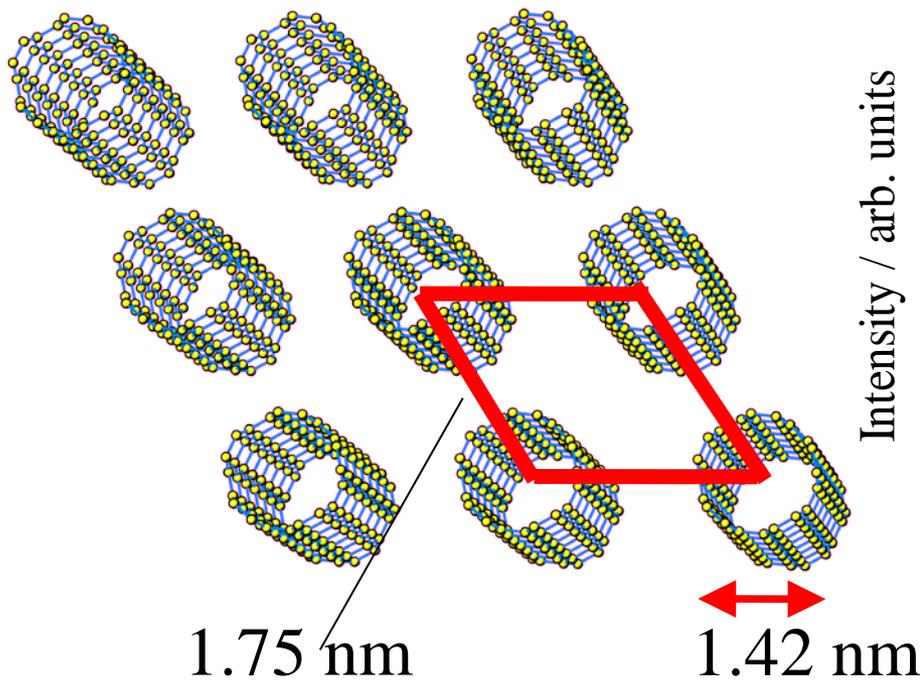


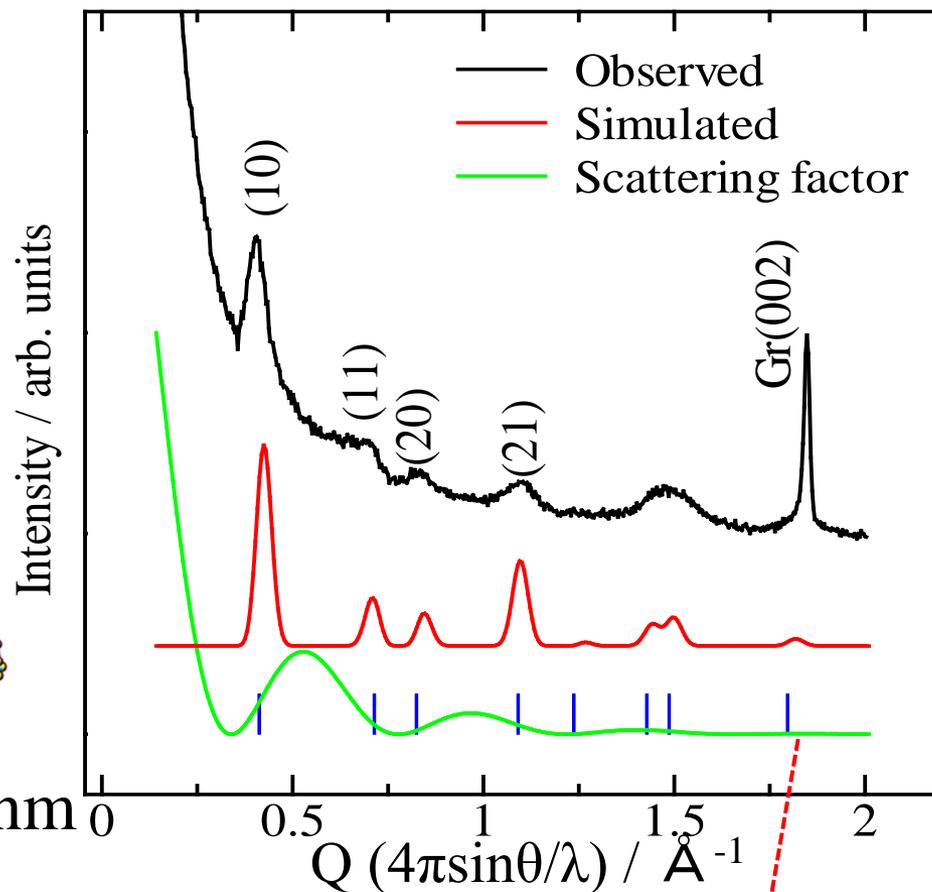
Fig.7 (a) Calculated Raman frequencies for the double resonance condition as a function of E_{laser} (bottom axis) and q vector along $\Gamma-K$ (top axis). Solid and open circles correspond to phonon modes around the K and Γ points, respectively. (b) The 6 graphite phonon dispersion curves (lines) and experimental Raman observations (symbols) placed according to the double resonance theory¹⁵⁾.

[21] 齋藤理一郎、「ナノカーボンの共鳴ラマン分光」、炭素、2002

XRD



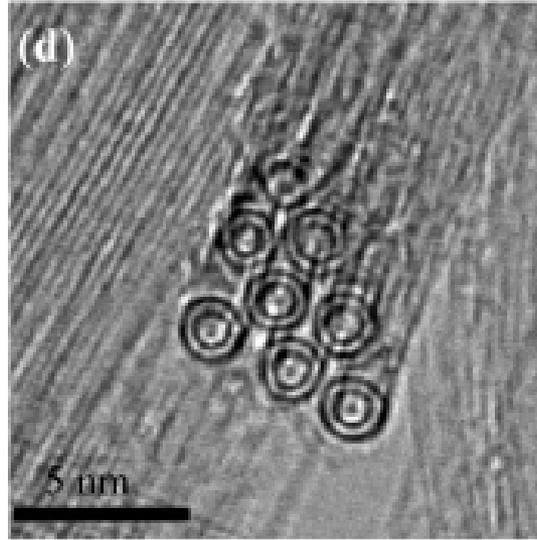
バンドル構造



分子構造因子 S_M を0次の円筒ベッセル関数 j_0 を用いて次のように近似。

$$S_M(s) = fc(s)j_0(QR)$$

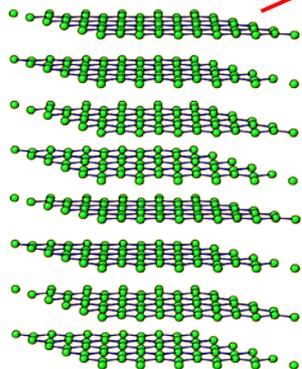
DWCNT: 二層カーボンナノチューブ



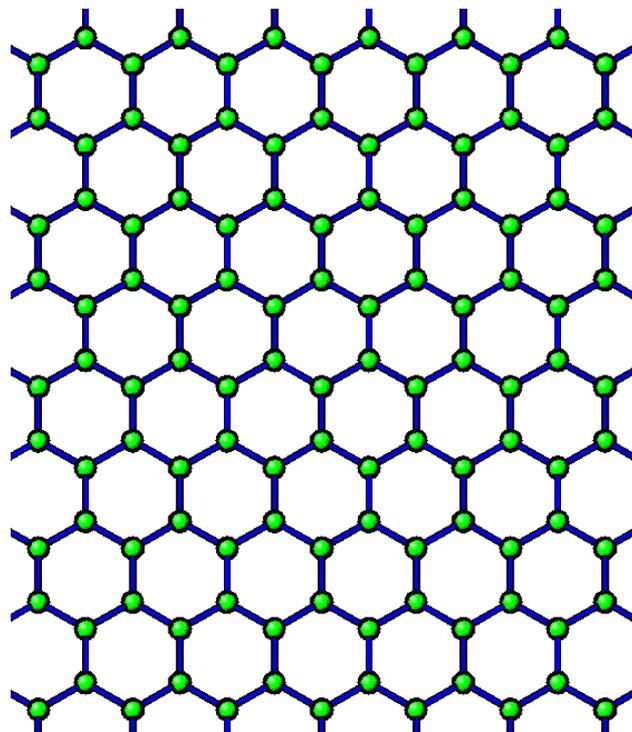
M. Endo, et al., Nature

MWCNT: 多層カーボンナノチューブ

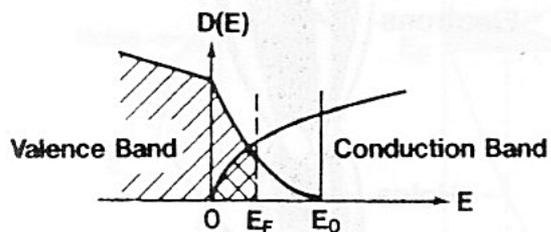
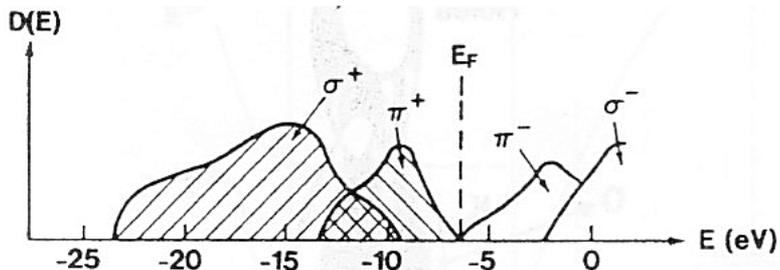
グラフェン



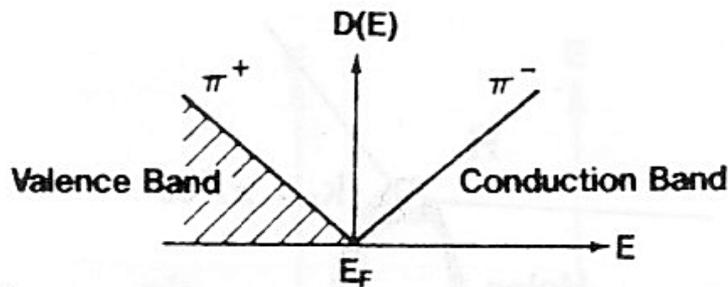
graphite



graphene



半金属

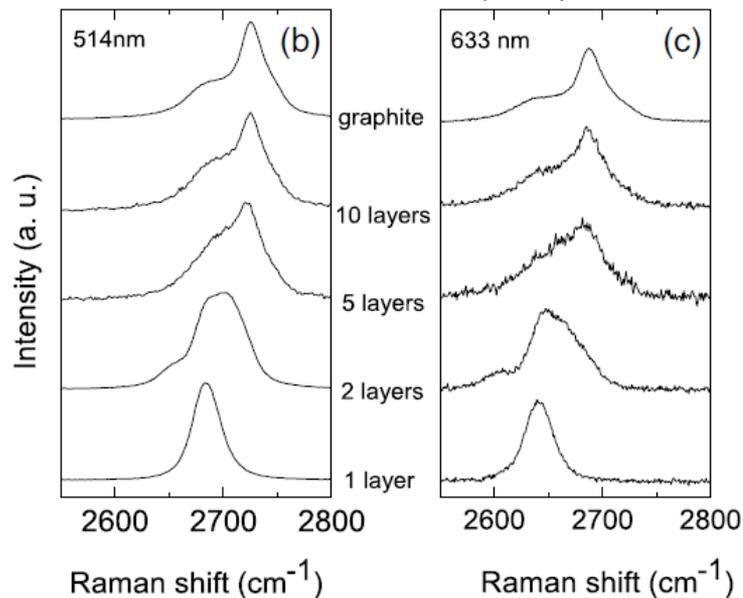
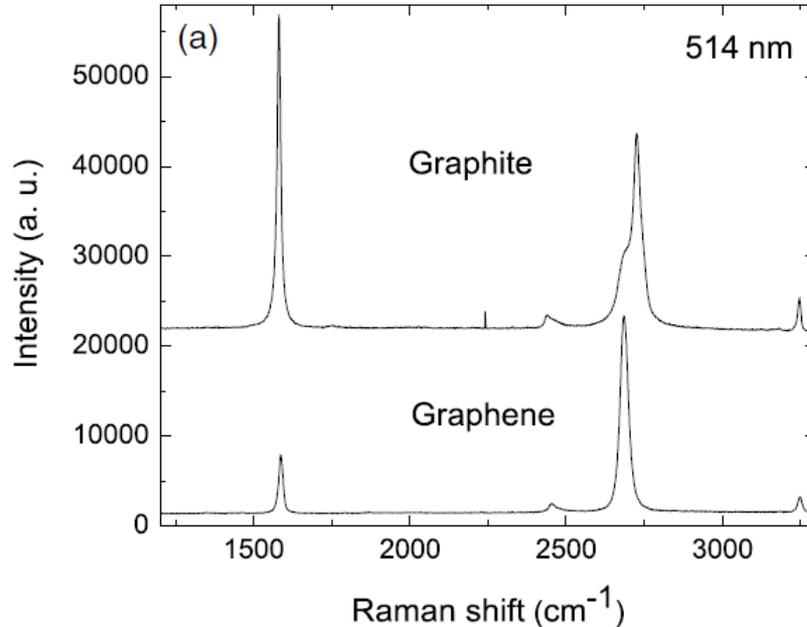
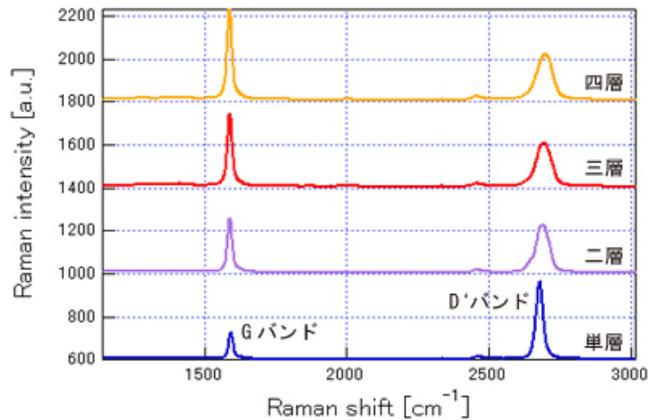


ゼロギャップ半導体

グラフェンの層数をラマンから

G'バンド(Dの倍音)の
ピーク位置および半
値幅が層数と関係

また、その強度でも見積もれ
るとの報告もある(下の図の
D'はおそらくG'の誤り)



*PRB 97,
187401*

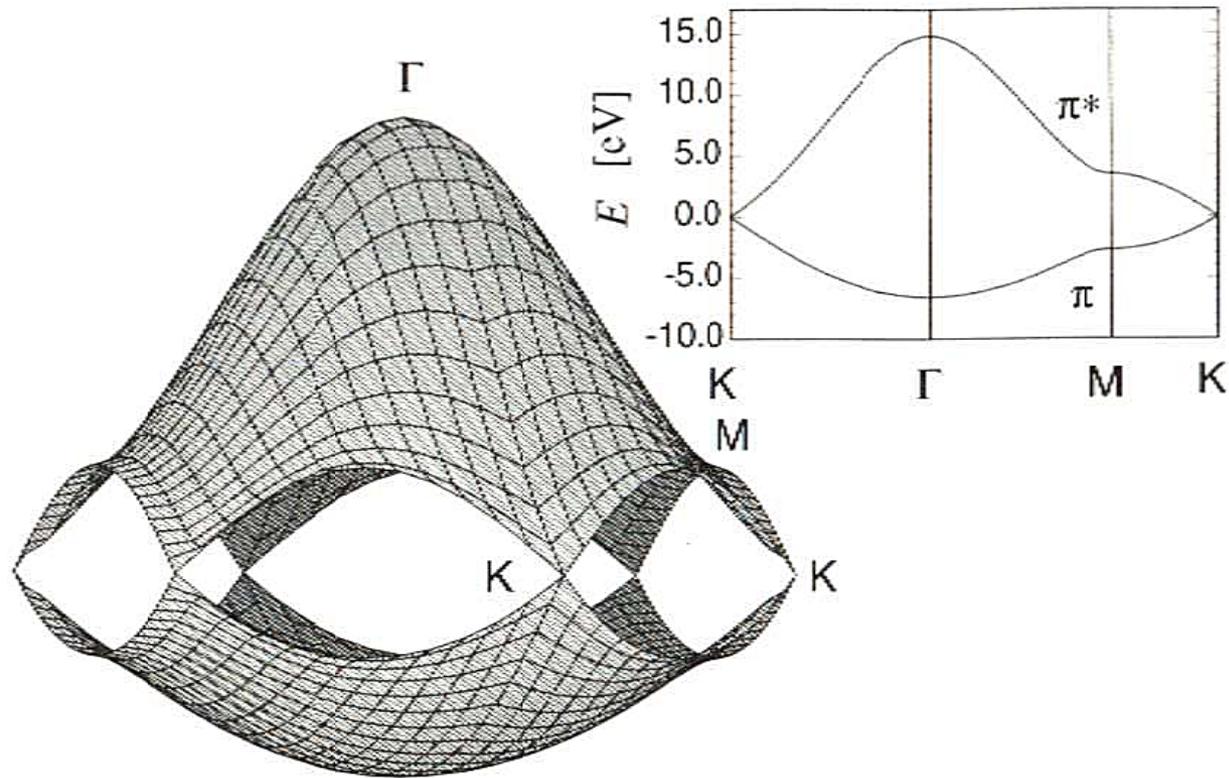
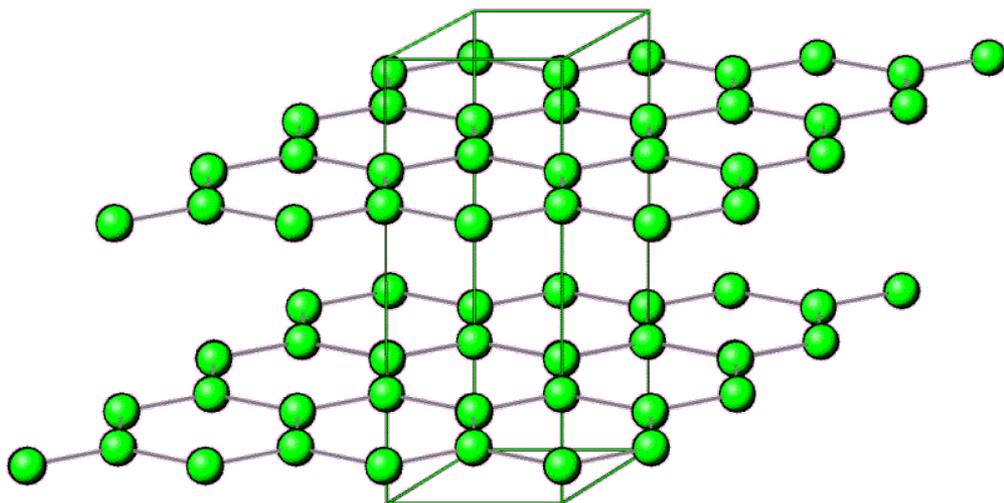
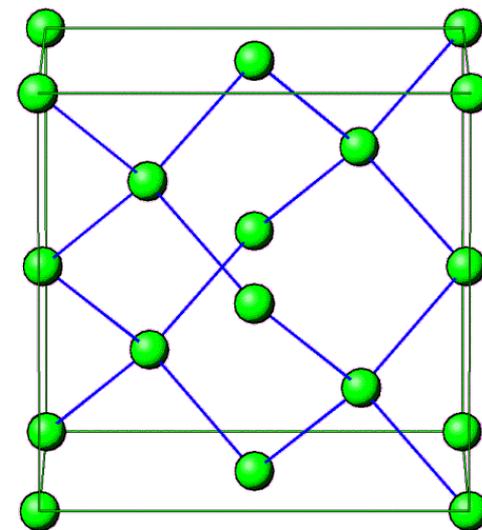


図 1.4 グラファイトの π バンド。(1.24) で, $\epsilon_{2p} = 0$, $t = -3.033\text{eV}$, $s = 0.129$ の値を用いた, π (下半分) と π^* (上半分) バンドの立体的な表示。右上図は図 1.3(b) の 3 角形上の分散関係。K 点で π と π^* バンドが接してゼロギャップの半導体になる。6 角形の辺の midpoint である M 点は, 分散関係の鞍点。

3次元結晶

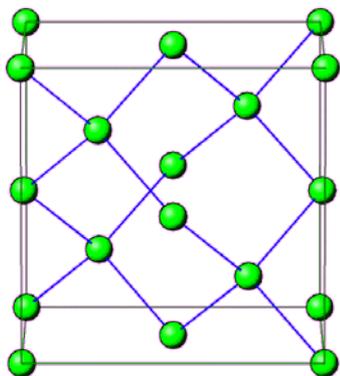


グラファイト

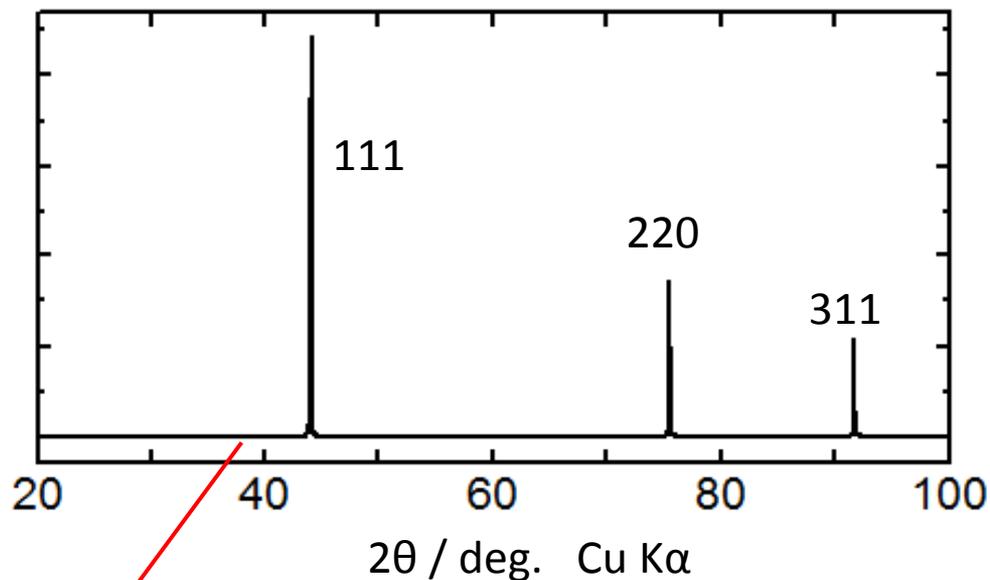


ダイヤモンド

XRD (立方晶ダイヤモンド)



$Fd-3m$ (227)
 $a=3.56712 \text{ \AA}$



ダイヤモンドは面心立方格子の消滅則 (hkl が全て奇数または偶数のみ観測される)に加え $h+k+l=4m+2$ のときは消滅というルールが加わる

この消滅則は下記の構造因子にダイヤモンドの8つの原子位置 $(0,0,0)$, $(1/4,1/4,1/4)$, $(1/2,1/2,0)$, $(1/2,0,1/2)$, $(0,1/2,1/2)$, $(1/4,3/4,3/4)$, $(3/4,1/4,3/4)$, $(3/4,3/4,1/4)$ を入れることで求まる。

$$F = \sum_{n=1}^N f_n e^{2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n)}$$

ダイヤモンドのバンド構造

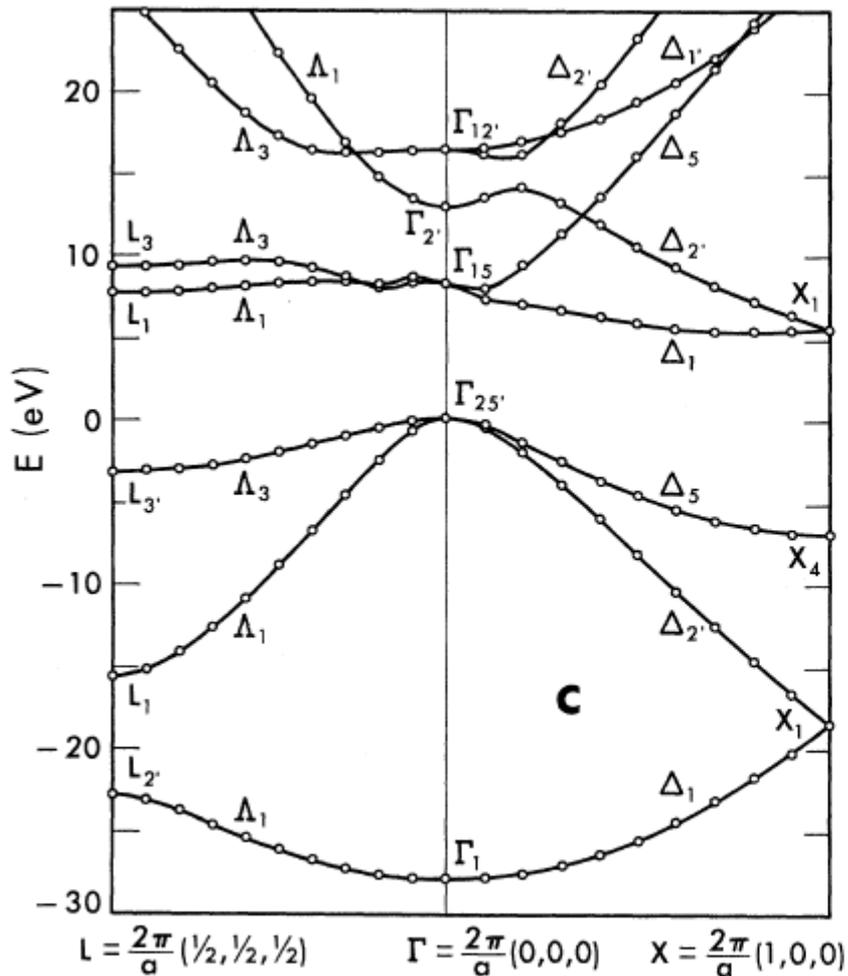


FIG. 1. The electronic band structure of diamond.

Table I. Theoretical and experimental values for the location of the conduction band minimum and the principal band gaps of diamond. Except for the $\Gamma_{25'}-\Delta_1$ gap which was determined using absorption measurements, all experimental splittings were obtained only from plots of the imaginary part of the frequency dependent dielectric function.

	Theory (eV) ^a	Experiment (eV) ^a
Δ_{minimum}	(0.77, 0, 0)	(0.76 ± .02, 0, 0) ^b
$\Gamma_{25'}-\Delta_1$	5.4	5.48 ^c
$\Gamma_{25'}-\Gamma_{15}$	7.3	7.3 ^{d, e}
X_4-X_1	12.9	12.3-12.6 ^{f, d, e}
$L_{3'}-L_1$	10.9	9.5-10.5 ^{d, e}
$\Gamma_{25'}-\Gamma_{12}$	16.5	16-17 ^{f, e}

^aExcept for Δ_{minimum} .

^bP. J. Dean, E. C. Lightowers, and D. R. Wright, Phys. Rev. 140, A352 (1965).

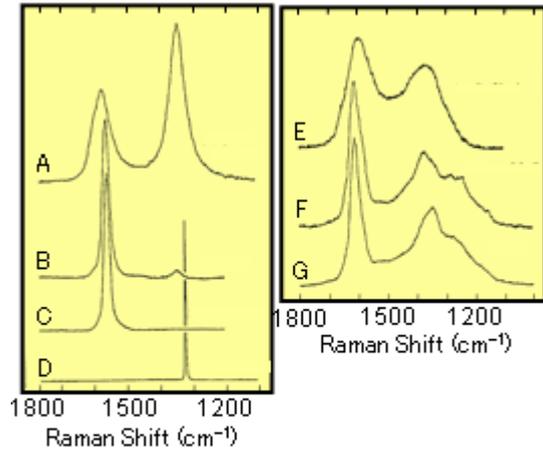
^cC. D. Clark, P. J. Dean, and P. V. Harris, Proc. Roy. Soc. (London) A277, 312 (1964); C. D. Clark, J. Phys. Chem. Solids 8, 481 (1959).

^dRef. 2.

^eRef. 4.

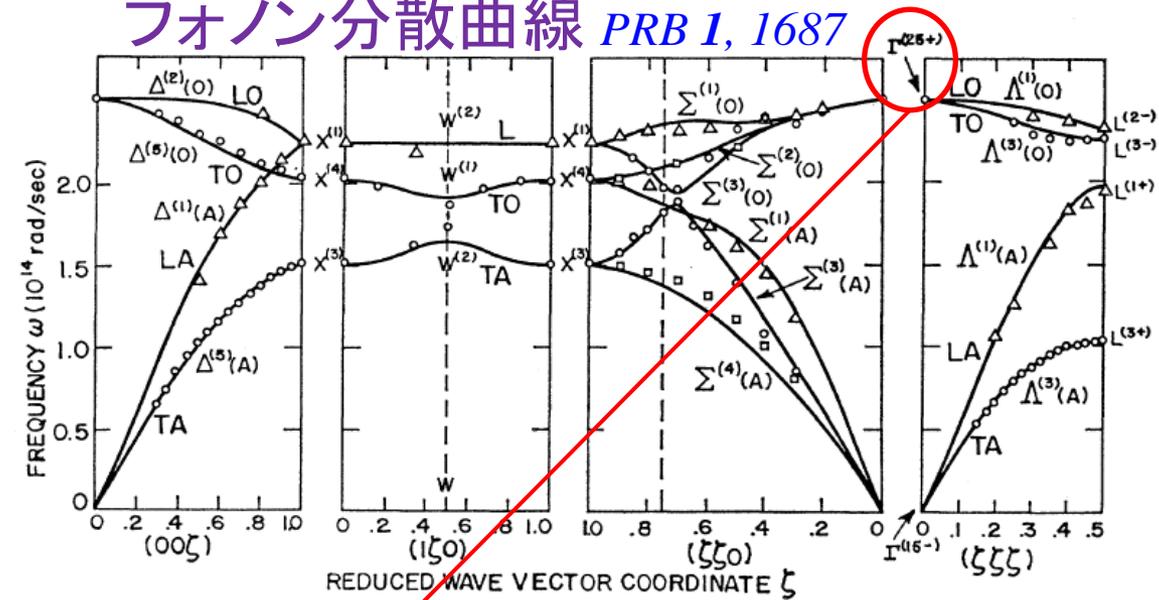
^fRef. 1.

ラマン (立方晶ダイヤモンド)



- A: グラッシーカーボン
- B: 熱分解黒鉛
- C: 高配向熱分解黒鉛
- D: 天然ダイヤモンド
- E: カーボンブラック
- F: メソフェーズピッチ
- G: 無煙炭

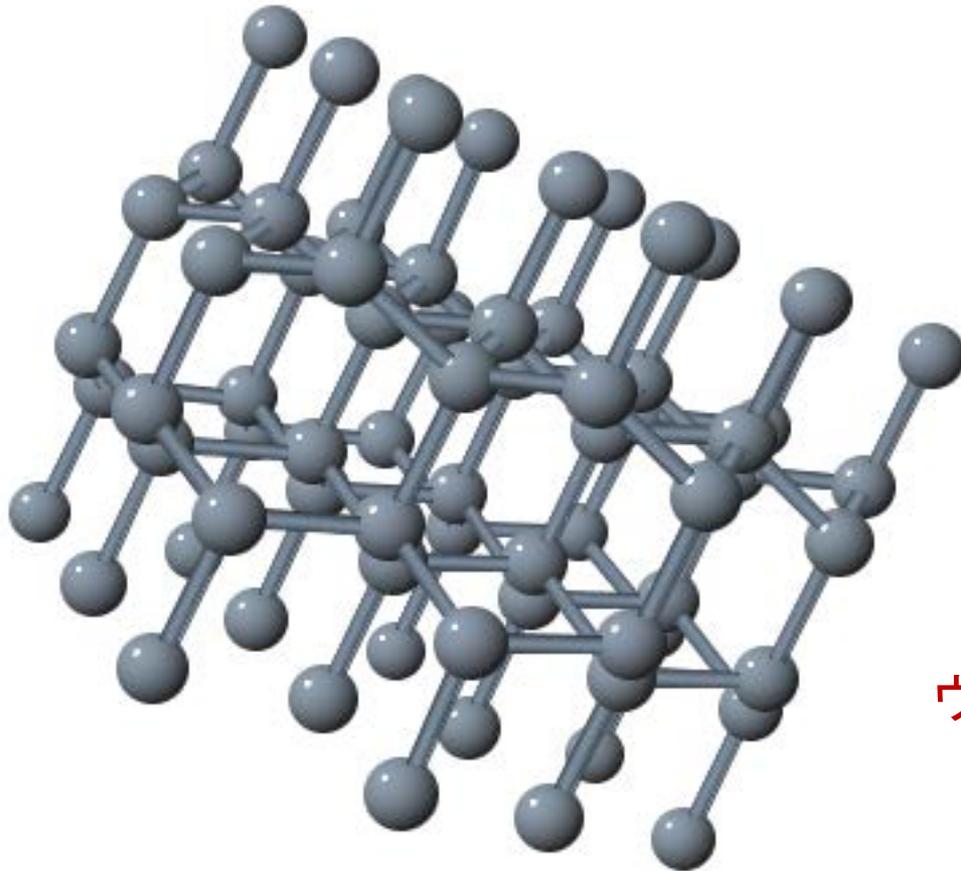
フォノン分散曲線 PRB 1, 1687



$$\Gamma^{(25+)} = F_{2g} = T_{2g}$$

ダイヤモンドは 1333 cm^{-1} に1本だけ一次のラマン線が観測される。これはガンマ点で3重縮退した F_{2g} に帰属される。

六方晶ダイヤモンド (lonsdaleite)



$P6_3/mmc$

$a = 2.508 \text{ \AA}$

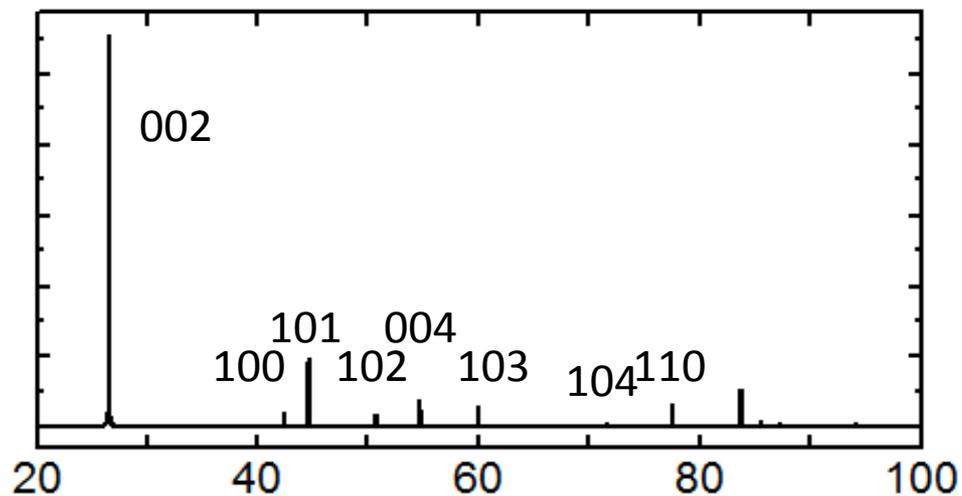
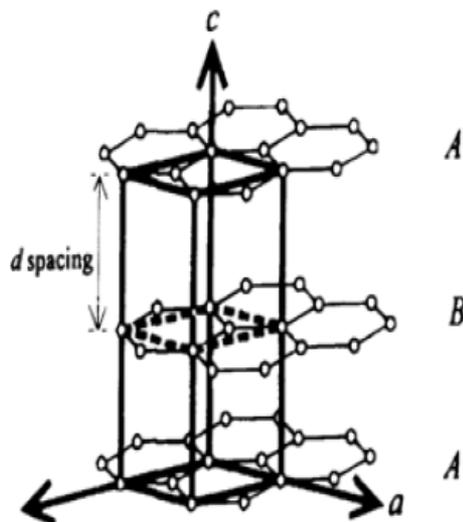
$c = 4.183 \text{ \AA}$

u-parameter 0.380

ウルツ鉱と類似の構造

立方晶ダイヤモンドはイス型のシクロヘキサンだけからなるが、六方晶には舟型も含まれる

XRD (黒鉛)



$P6_3/mmc$

$a = 2.464 \text{ \AA}$

$c = 6.711 \text{ \AA}$

$$12 \text{ vibrational modes} = A_{2u} + E_{1u} + A_{2u} + E_{1u} + 2E_{2g} + 2B_{1g}$$

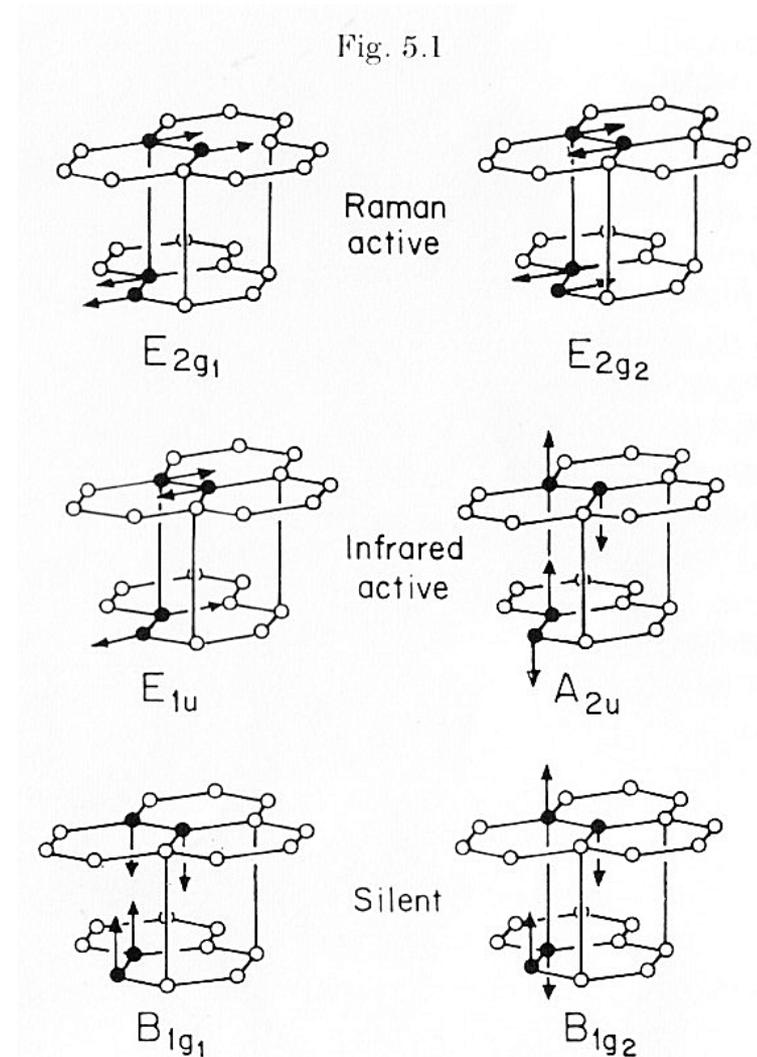
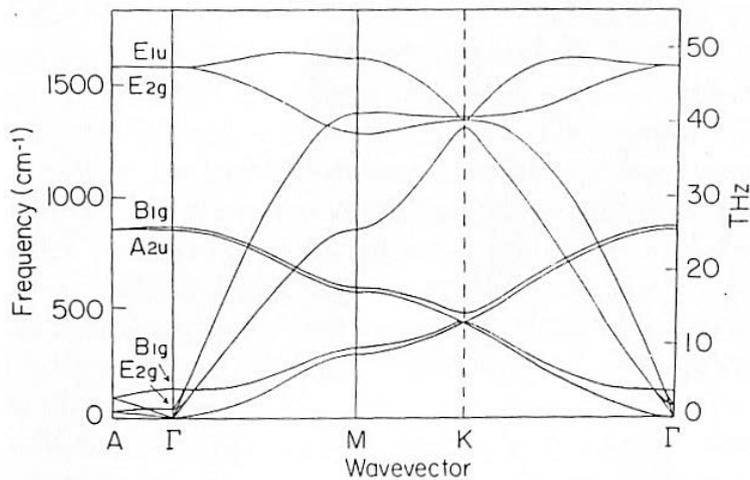
Acoustic mode

IR active

Raman active

silent

グラファイトのフォノン分散曲線



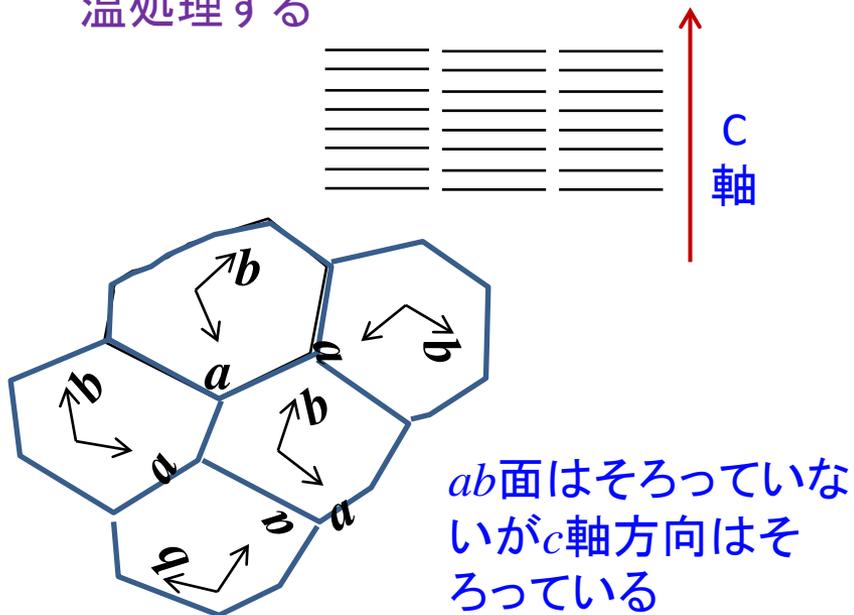
[29] M.S.Dresselhaus, G. Dresselhaus, Lattice mode structure of graphite intercalation compounds, (1979)

[30] T. Enoki, M. Suzuki, M. Endo, Graphite Intercalation Compounds and Applications, (Oxford), (2003)

HOPG

高配向性熱分解黒鉛

熱分解炭素を加圧下で高温処理する



ab面はそろっていないがc軸方向はそろっている

天然黒鉛

良質な黒鉛単結晶が含まれることもある

グラファイトシート

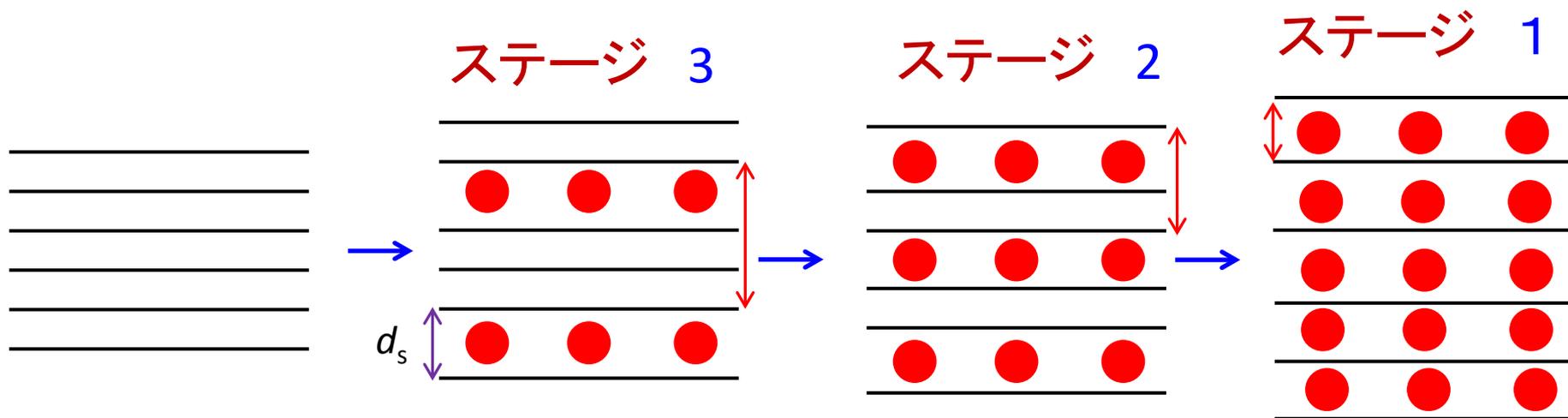
ポリイミドシートを高温処理するとHOPG同様c軸方向にそろった黒鉛シートができる

PGSグラファイトシート(松下電子部品)
グラフィニティ(カネカ)

キッシュ黒鉛

鉄に溶け込んだ炭素が鉄融体から析出する際生成する黒鉛結晶
高結晶性で単結晶代替材料

黒鉛層間化合物



層間化合物のc軸方向の繰り返し単位は
上の図の赤矢印でこれを I_c と表記

$$I_c (\text{\AA}) = d_s + 3.35 (n-1)$$

ステージ数

菱面体晶グラファイト

$R\text{-}3m$ (166)

$a = 2.4612 \text{ \AA}$

$c = 10.062 \text{ \AA}$

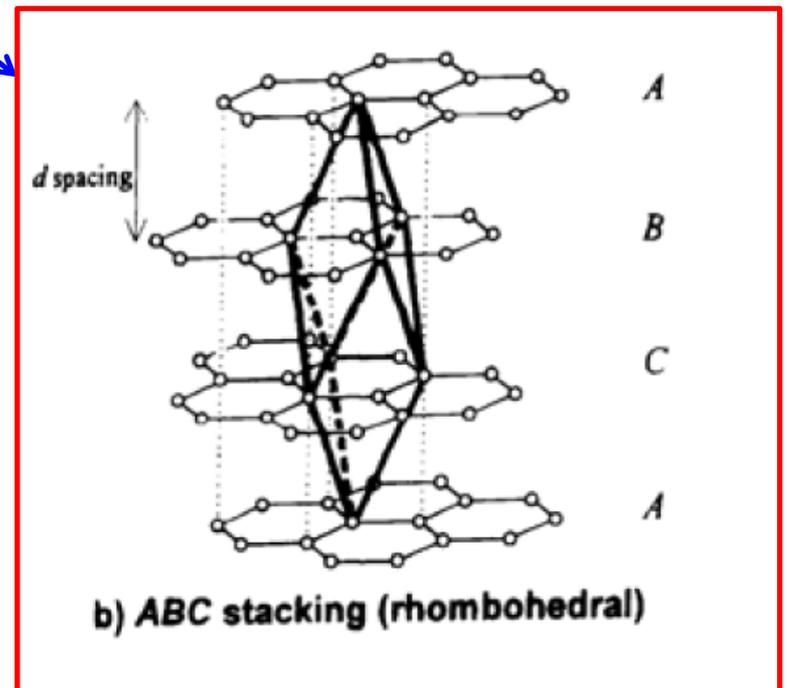
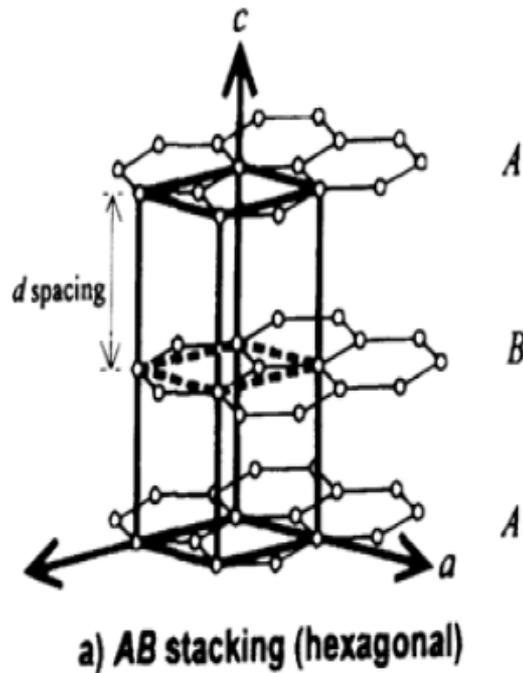
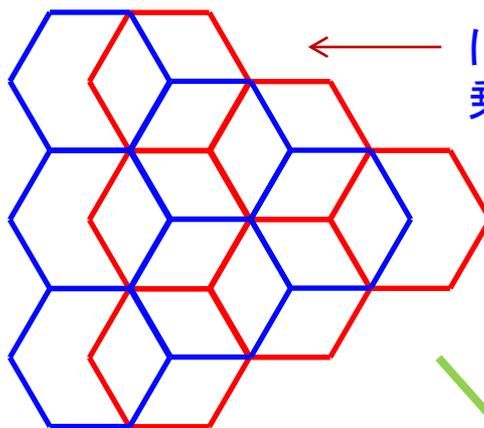
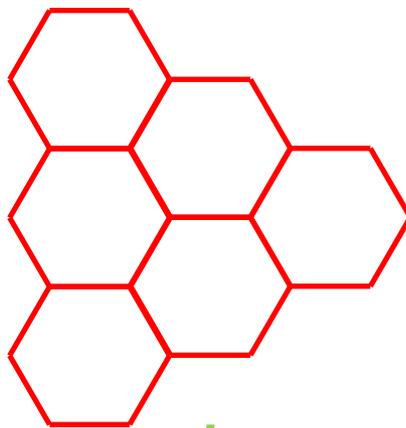
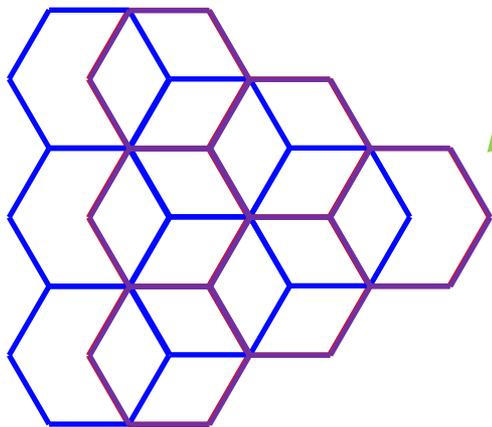


Fig.5 graphite structure of a) AB stacking (hexagonal) and b) ABC stacking (rhombohedral)



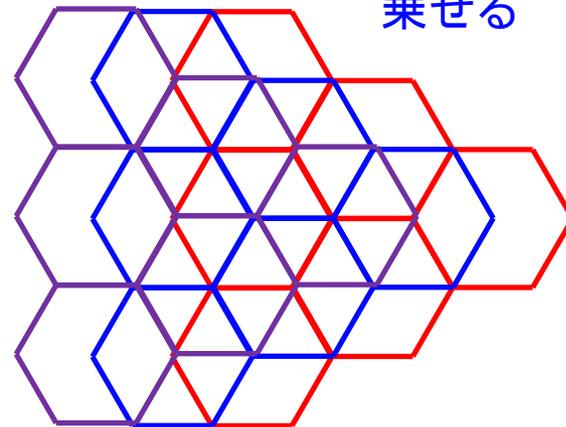
← にくらして
乗せる

もとに戻して
乗せる



普通の黒鉛

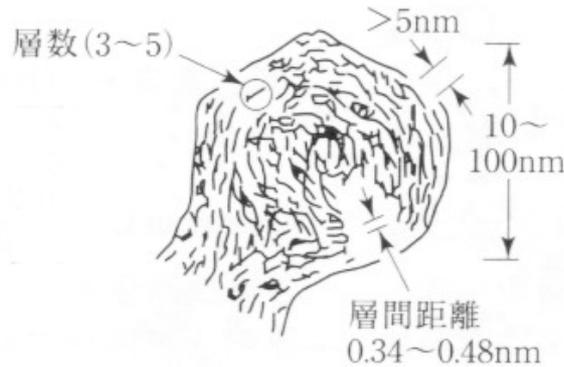
もう一回
← にくらして
乗せる



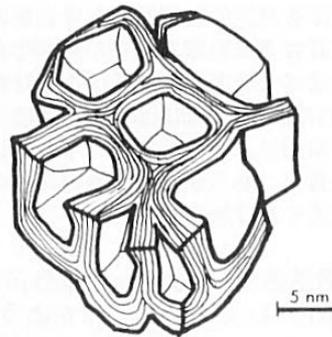
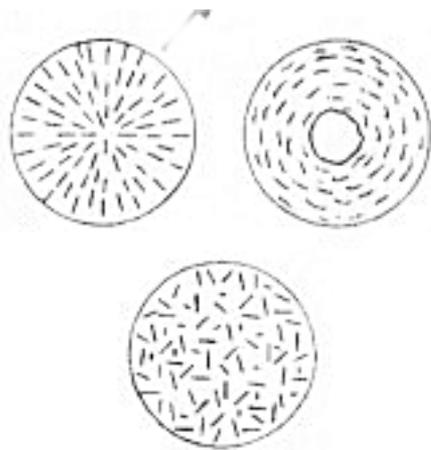
菱面体晶黒鉛

非晶質カーボン

カーボンブラック

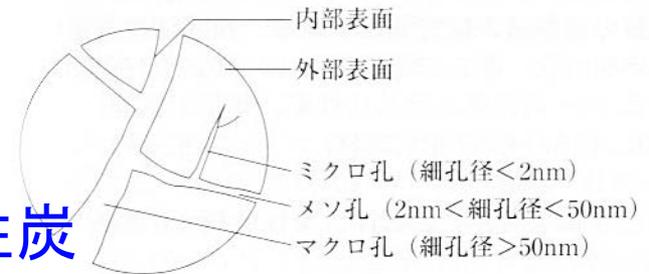


カーボンファイバー



白石モデル
(白石：改訂・炭素材料入門，炭素材料学
(1984) p.33.)

活性炭



固体吸着剤の表面および細孔の分類

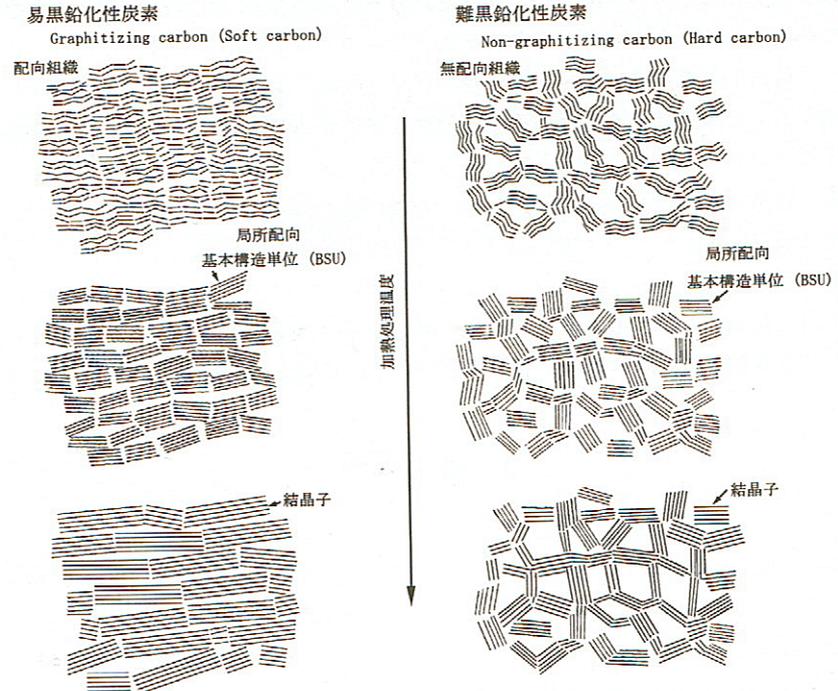


図2.7 易黒鉛化性炭素 (ソフトカーボン) および難黒鉛化性炭素 (ハードカーボン) の構造モデル

ハードカーボン、ソフトカーボン

黒鉛化の指標

XRD

黒鉛化度 P_1

平均面間隔 d_{002}

Raman

R値: I_D/I_G

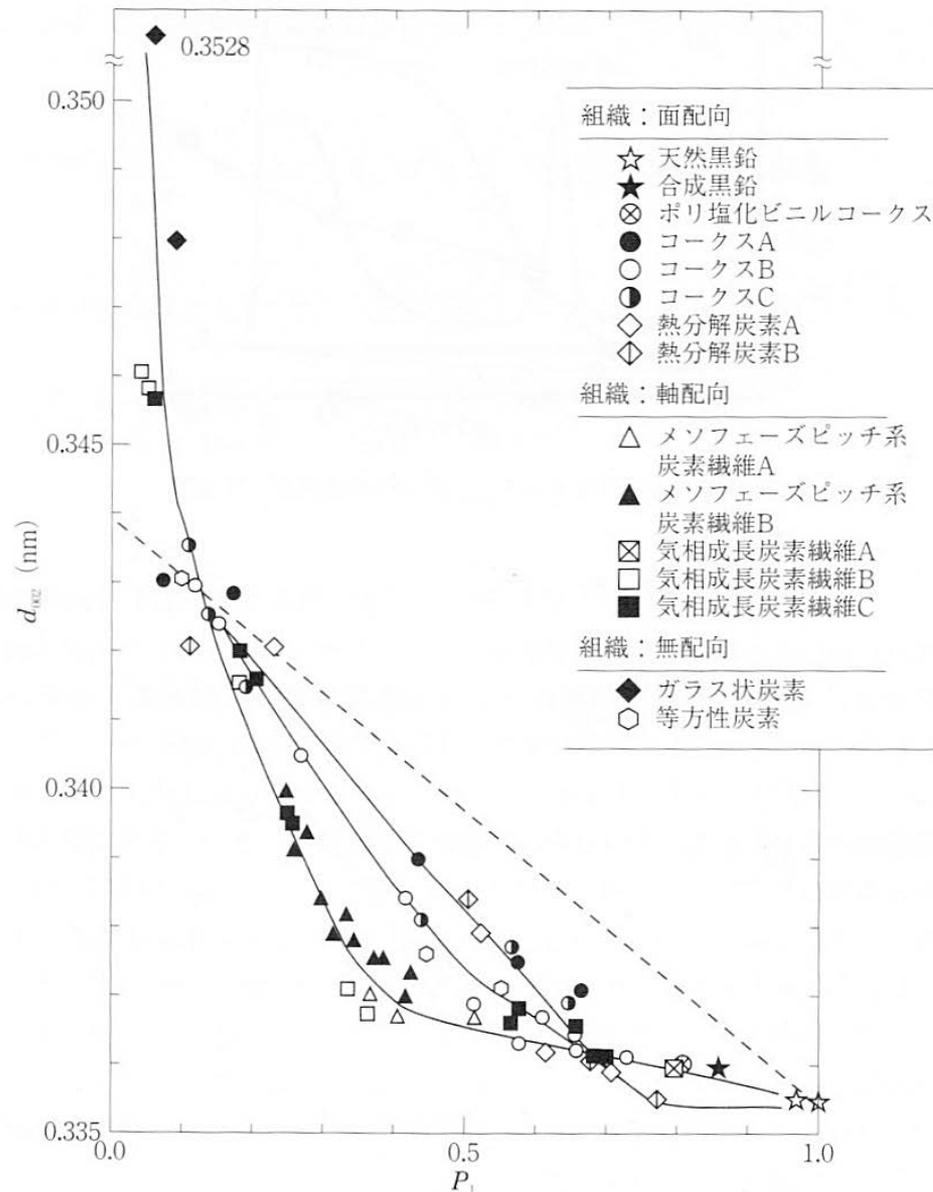


図3.14 各種炭素材料についての黒鉛化度 P_1 と平均面間隔 d_{002} の相関関係¹⁹⁾

黒鉛化度 P1

$$P_{2\theta}'(hk) = \frac{KmF^2(1 + \cos^2 2\theta)}{4 \sin \theta (\sin^2 \theta - \sin^2 \theta_0)^{0.5}} \sum_{n=-\infty}^{\infty} A_n(hk) \cos 2\pi n h_3$$

$$h_3 = \frac{(\sin^2 \theta - \sin^2 \theta_0)^{0.5} 2d_{002}}{\lambda}$$

$$F^2 = 4f^2 \cos^2 \pi \left(\frac{2}{3} h + \frac{1}{3} k \right)$$

$$A_n(hk) = \langle \exp 2\pi i (X_n h + Y_n k) \rangle$$

N枚離れた2つの網面間の
ずれについて

P_n^R : 無秩序にずれている確率

P_n^0 : ずれがない確率

P_n^+ : $X_n=2/3$ 、 $Y_n=1/3$ ずれている確率

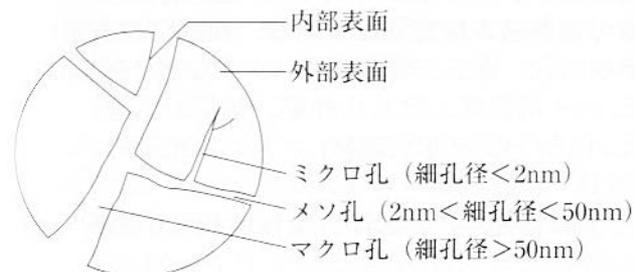
P_n^- : $X_n=-2/3$ 、 $Y_n=-1/3$ ずれている確率

$$A_n(hk) = P_n^0 + (P_n^+ + P_n^-) \cos 2\pi \left(\frac{2}{3} h + \frac{1}{3} k \right)$$

隣接する網面が黒鉛的
配列にある確率P1は

$$P_1 = (P_1^+ + P_1^-)$$

活性炭



固体吸着剤の表面および細孔の分類

前駆体

木質(ヤシがら、木材...)
鉱物(コークス.....)
樹脂(フェノール樹脂....)



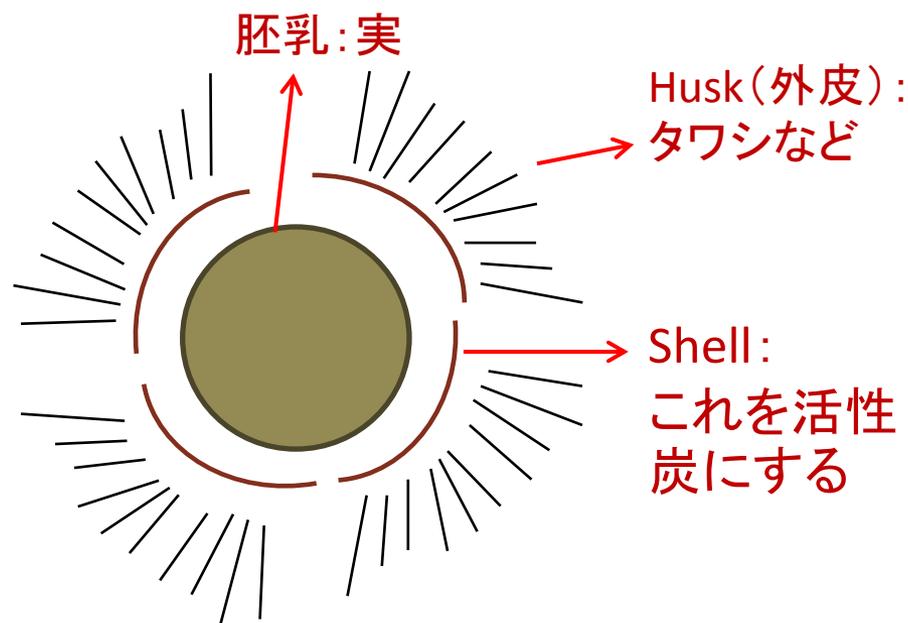
炭素化



賦活処理

水蒸気賦活は上の順だが、薬品賦活は炭素化と賦活が同時進行

賦活処理: 炭素材料内部に反応ガスを送り込み反応させて一部の炭素を取り除くことで内部に細孔を設ける



ココ椰子とパーム椰子は大きさがだいぶ違う。
パーム椰子は直径2~3cm

カーボンファイバー

PAN系とピッチ系に大別

石油、石炭などの精製処理で出るタールの重合物

不融化(耐炎化)処理: 繊維状を保つために炭素化の前に酸化処理を行う。この酸化により脱水素環化や縮合で熱硬化性とする。

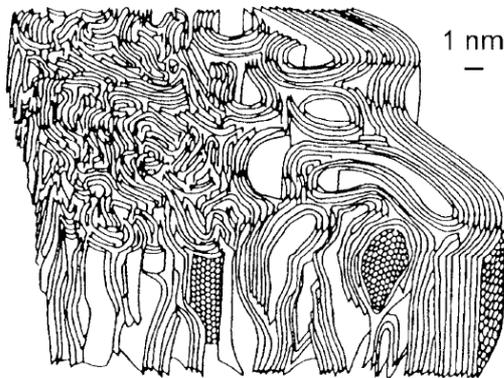
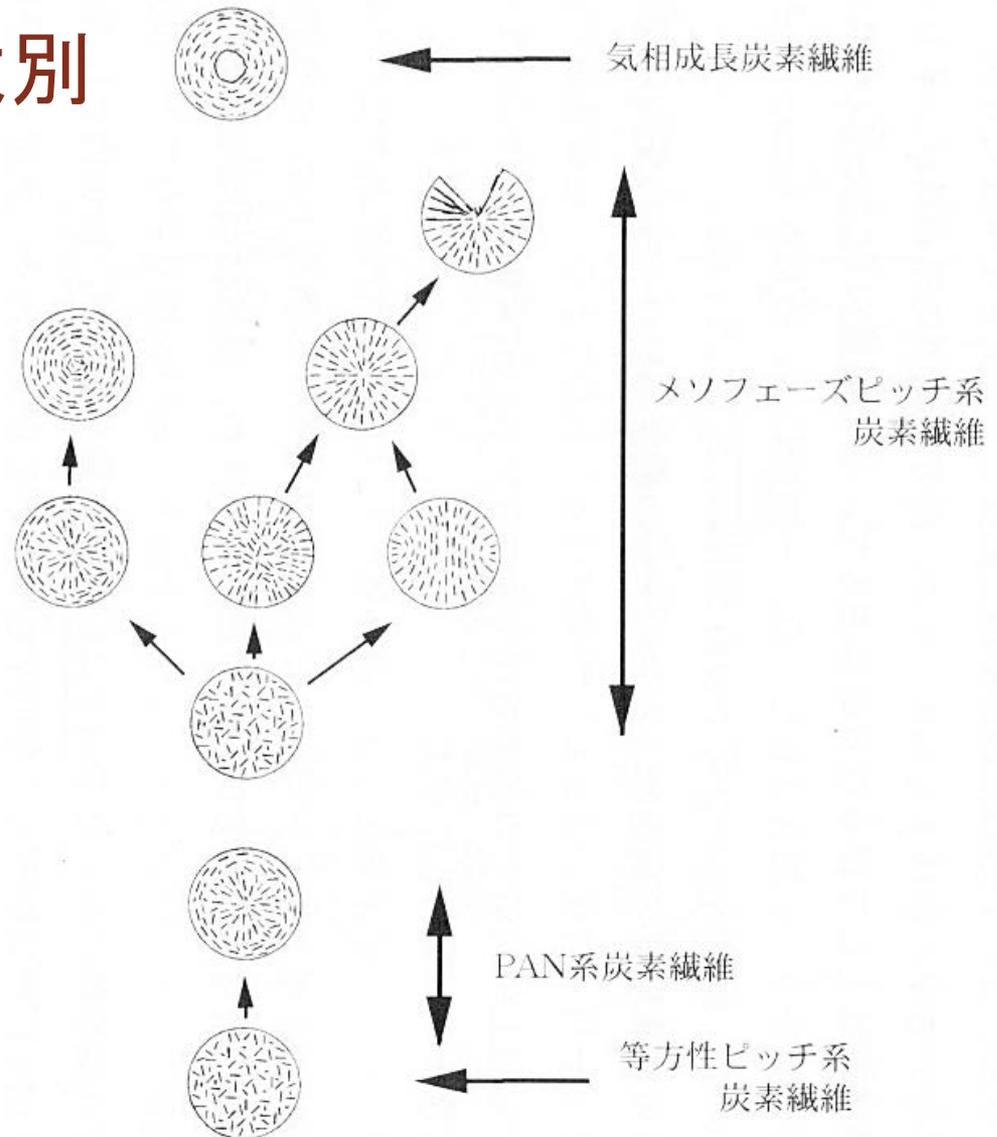


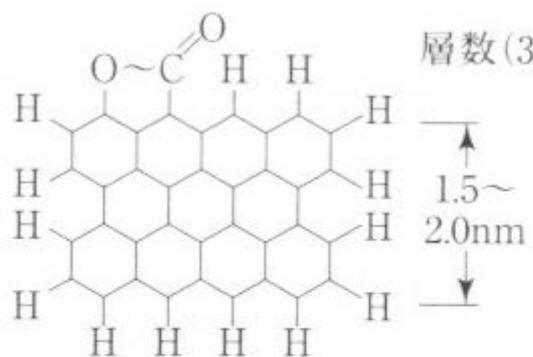
図4 PAN系炭素繊維の高次構造模型

(b) 繊維軸に垂直な断面での組織

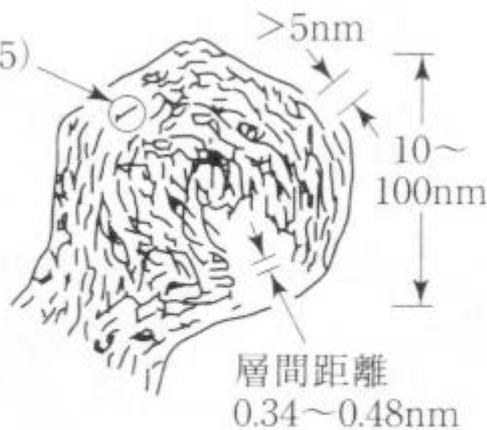


カーボンブラック

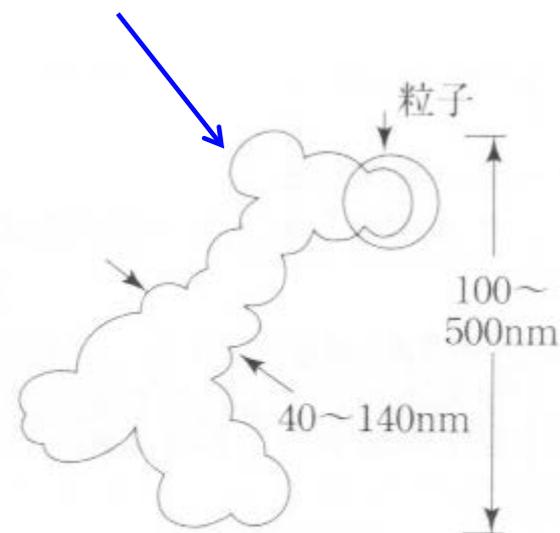
(b)の集合体(この集合体の構造のことをストラクチャということに注意)



(a) 単位平面構造
(40~100環)



(b) 粒子の構造

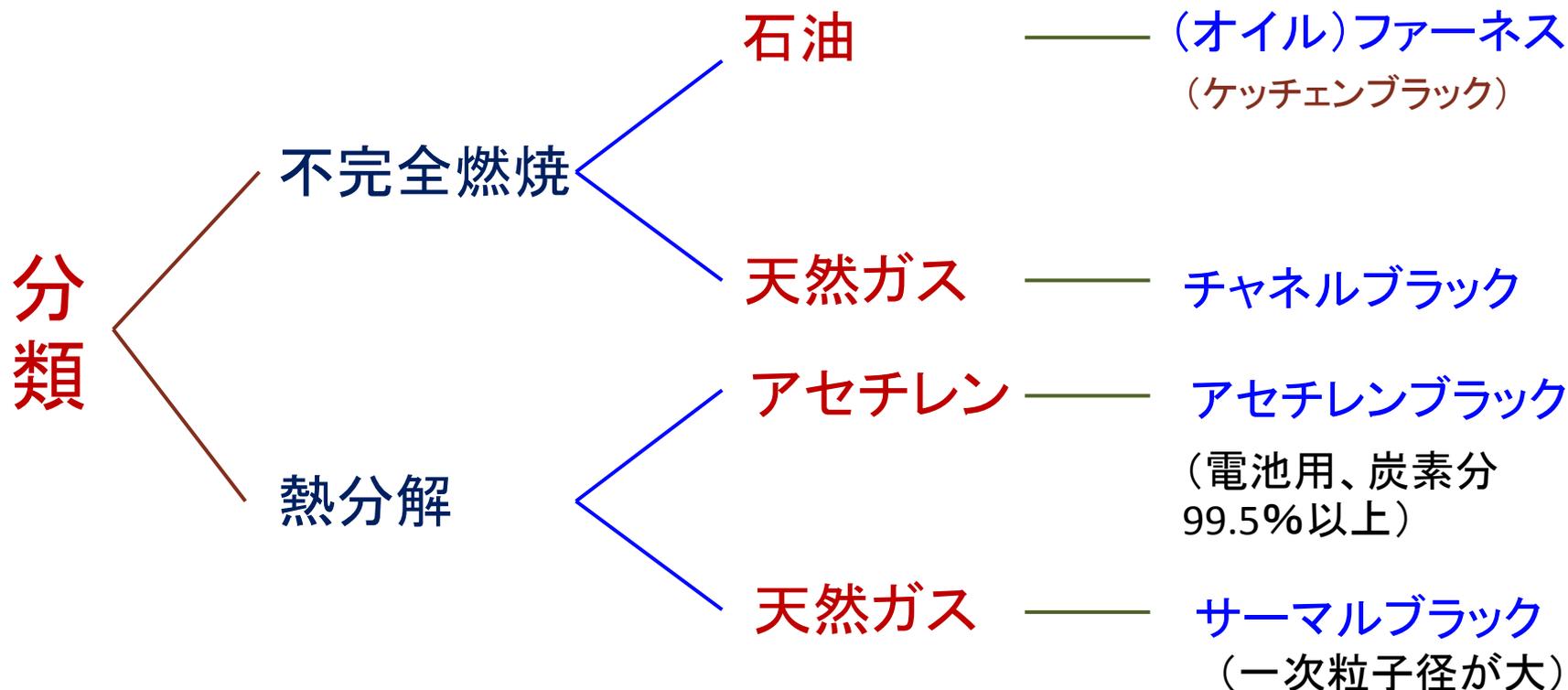


(c) 鎖状構造
(100~1000粒子)

カーボンブラックの構造

(持田 動：炭素材の化学と工学，朝倉書店 (1990) p.95.)

カーボンブラック

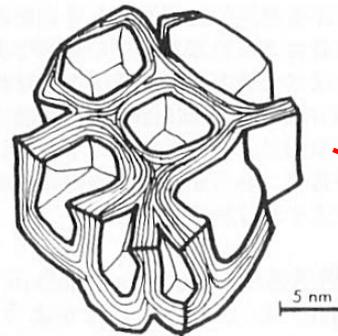


ケッチェンブラック: 製法はファーネスブラックと基本的に同じ。導電性に優れる。

化学組成: C 95~99%
O ~1%
H 0.3~0.7%
S ~0.7%
灰分 ~1.0%

ハードカーボン
ソフトカーボン

↓
コークスなど



白石モデル
(白石：改訂・炭素材料入門，炭素材料学会編，
(1984) p.33.)

固相で炭化するものは
一般にハード的
しかし、ポリイミドフィル
ムのように6員環を平
らにすると黒鉛化が進
行する(加圧など)

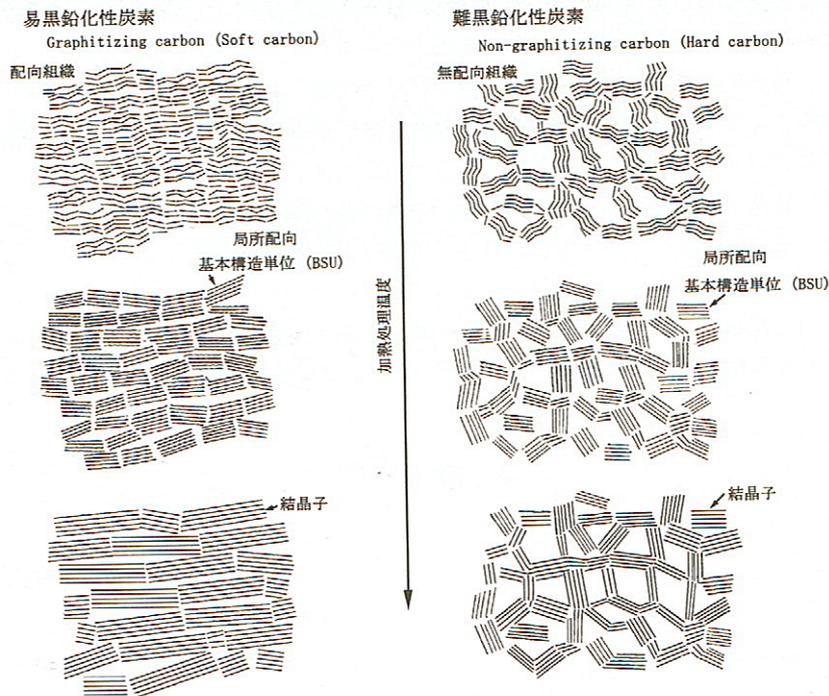
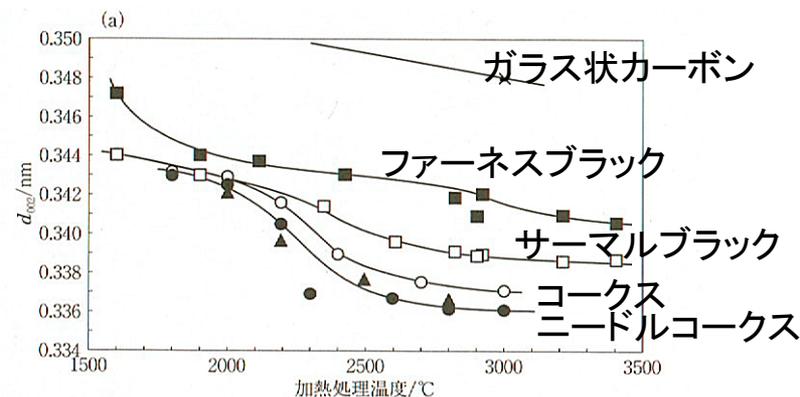
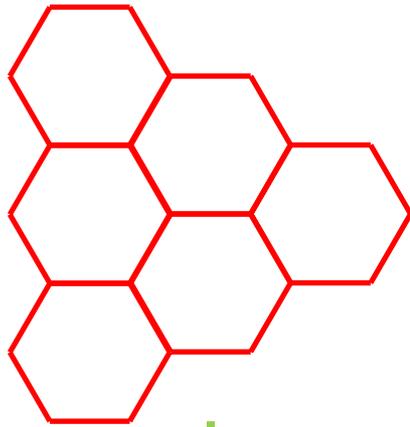


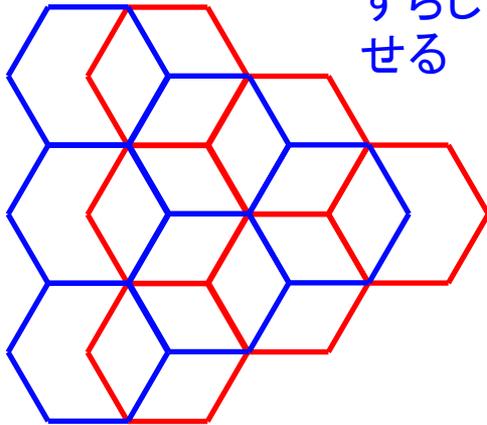
図2.7 易黒鉛化性炭素 (ソフトカーボン) および難黒鉛化性炭素 (ハードカーボン) の構造モデル



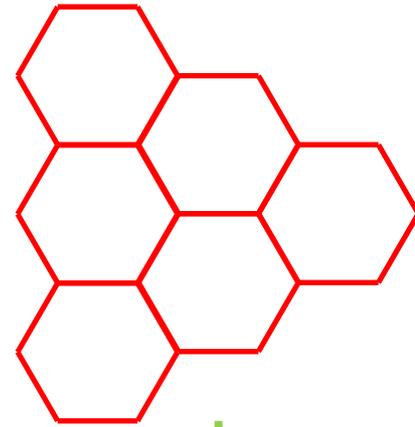
ターボストラティック (乱層構造)



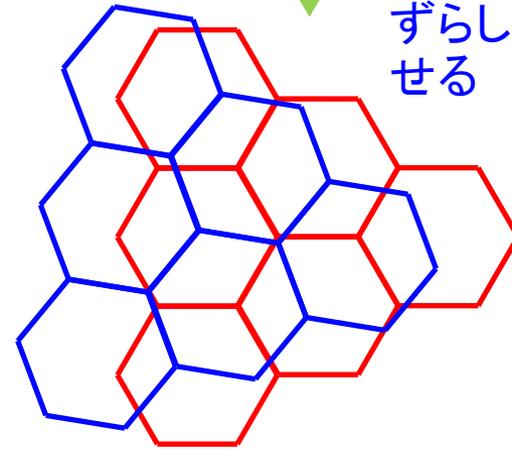
真直ぐ
ずらして乗
せる



黒鉛構造



回転して
ずらして乗
せる

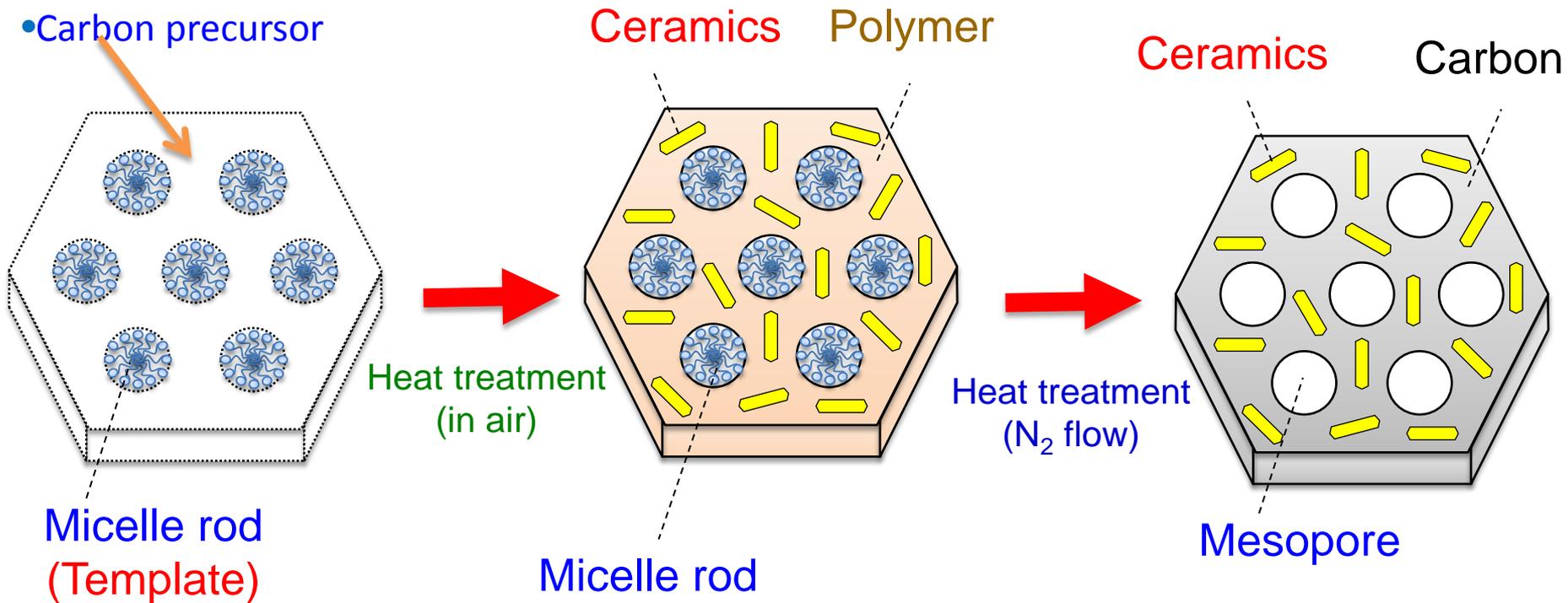


乱層構造

メソポーラスカーボン

Tri-constituent co-assembly method

- Ceramics precursor
- Carbon precursor



Pore diameter(D) = 5.1 nm
Wall thickness = 3.3 nm

