

固体炭素材料の分類と各々の構造的特徴

-結晶構造、電子構造、振動モードなど-

名古屋工業大学 川崎晋司

はじめに

せっかくの夏休みだから日頃整理できなかつたものに取り組んでみようと、今回のテーマを選んだ。決して軽い気持ちではなく、研究の途上で時々感じていた不満を解決できるのではないかという期待がかなり、少なくとも取り掛かった当初はあった。不満というのは私が研究で扱っている炭素材料の構造に関する情報が、1箇所には集まっていないことである。このカーボン材料の構造データ、振動データはどこかで見たはずなんだけど、どこかわからずに半日くらい文献の山と格闘するということが年に何度か起こってしまう。これをあらかじめ防ぐために、情報整理をしておこうという算段である。なかなか良いアイデアだと思ったし、おそらく2-3日、長くても1週間くらいで目途はつくだろうとたかをくくっていた。

実際に作業を始めてみて、炭素材料の奥深さにあらためて感じ入るとともに、これまで情報整理が行われてこなかつた理由も何となくわかってきた。とにかくやり始めるときりがないほどに炭素材料というのはバラエティに富んでいるし、それぞれの奥行きも広くて、かつ面白い。したがって、当初想定していたような、炭素材料をくまなく詳細に構造データを収集するというのはとても難しいということを身をもって知らされた。やり始めてすぐにそのことに気が付き、何らかの妥協点を見出すべく悪戦苦闘したが浅学の身ではよいアイデアが浮かぶはずもなく、しばらくもがいて夏休みが終わりを迎え、あえなくタイムアップとなってしまった。

本稿はその悪戦苦闘の敗戦記録である。(2011 記)

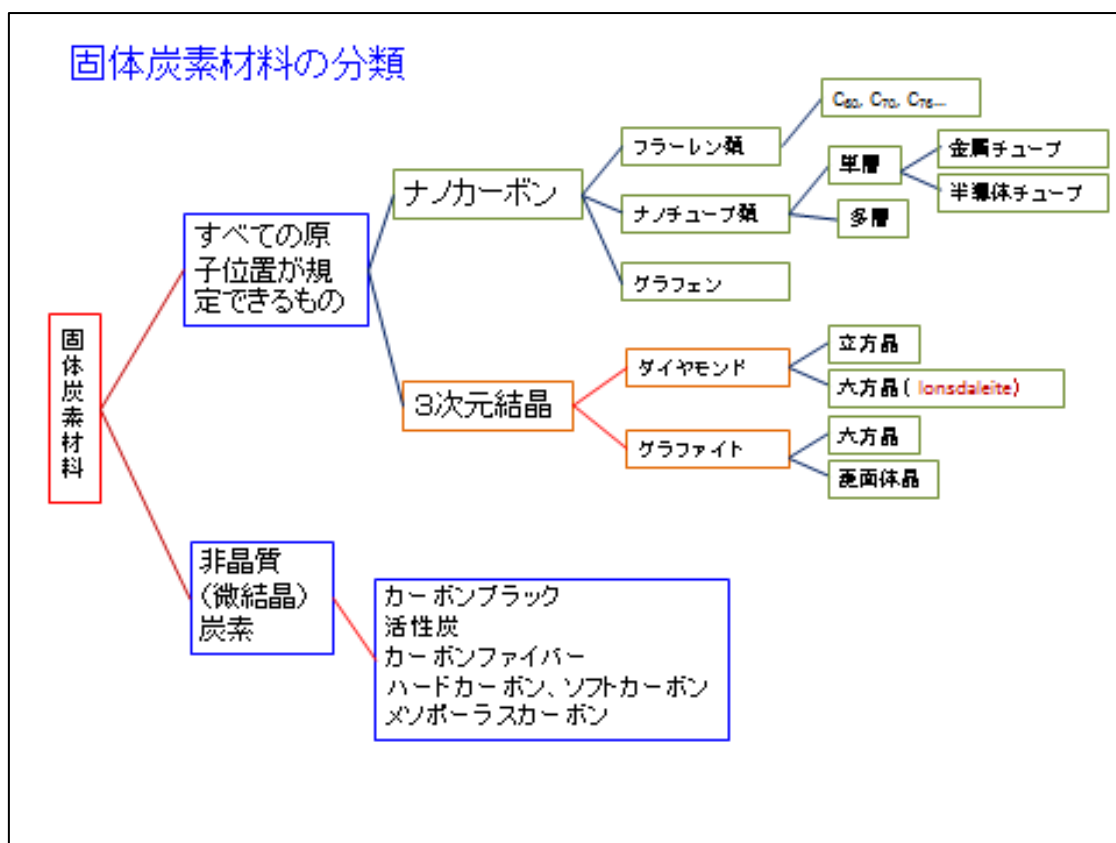
目次

1. 固体炭素材料の分類について	1
どういう視点で分類するか、どういうものを分類するか	
2. ナノカーボン	
(1) フラーレン類	3
(2) カーボンナノチューブ	10
(3) グラフェン	20
3. 3次元結晶	
(1) ダイヤモンド	22
(2) グラファイト	26
4. 非晶質カーボン	
(1) はじめに	30
(2) 活性炭	33
(3) カーボンファイバー	35
(4) カーボンブラック	38
(5) ハードカーボン、ソフトカーボン	40
(6) メソポーラスカーボン	42

1. 固体炭素材料の分類について

どういう視点で分類するか、どういうものを分類するか

固体炭素材料の構造的特徴をまとめてみようというのが、最初の目的である。まとめるにあたって、どういう順番で何を対象とし、どういった構造的特徴をまとめるかを考える。対象とするのは固体炭素材料であるが、おもに炭素だけからなるもののみを対象とした。さらに構造に特化して考えるので、図に示したようにすべての原子の位置が規定できるものとそうでないものといった具合に構造別に分類をした。構造情報が得られるものは多型を含めてそれを記述し、さらに電子状態密度（バンド構造）、フォノン分散曲線もできる限り収集した。構造に関するデータとして XRD, ラマンスペクトルを中心に実測データも収集している。一方、工業的に有用な非晶質カーボンについては上記したようなデータは残念ながらほとんど収集できなかった。しかし、これまでに議論されている構造モデルについてはできる限り整理してまとめることを心掛けた。

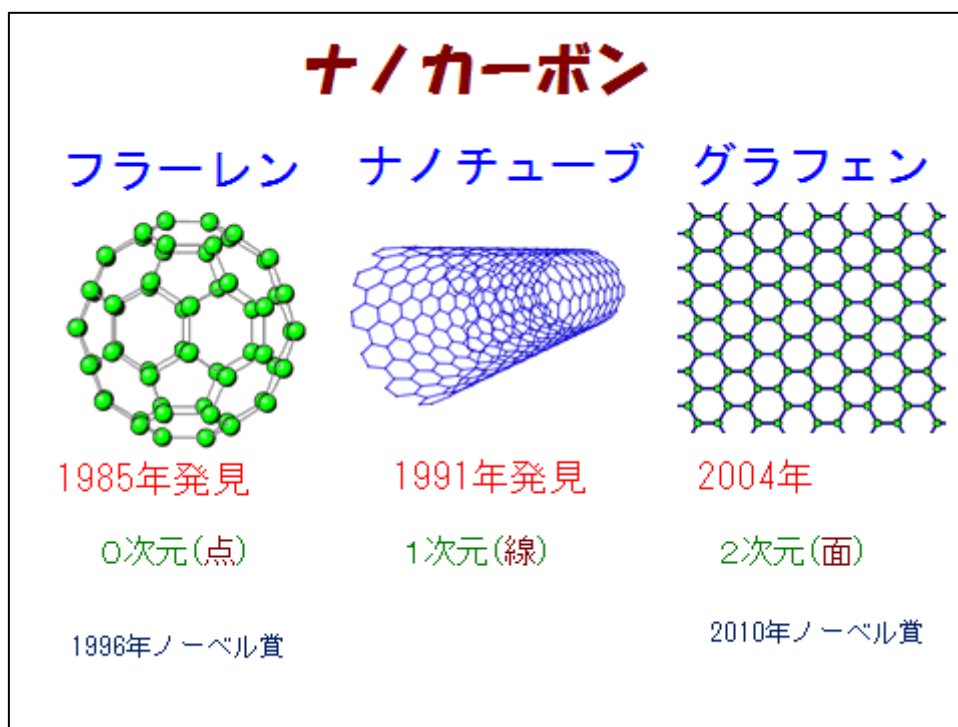


やや問題があるのはハードカーボン、ソフトカーボンの位置づけで、例えば超高温で処理したソフトカーボンはほぼ黒鉛類似の構造であるからこのような分類にはなじまない[1]。

また、よくおこなわれる分類法に混成軌道によるもの、すなわち sp , sp^2 , sp^3 による分類がある。こうした分類で sp の代表例としてカルビンが取り上げられるが[2]、私の力不足により、確証ある構造データを得られなかったのでここでは扱わない。

非晶質炭素のところにカッコ書きで微結晶と入れたが、これは微晶質と呼ばれることもある。きわめてローカルな部分をみると黒鉛のような結晶性の構造をとるような物質に使用される。

2. ナノカーボン



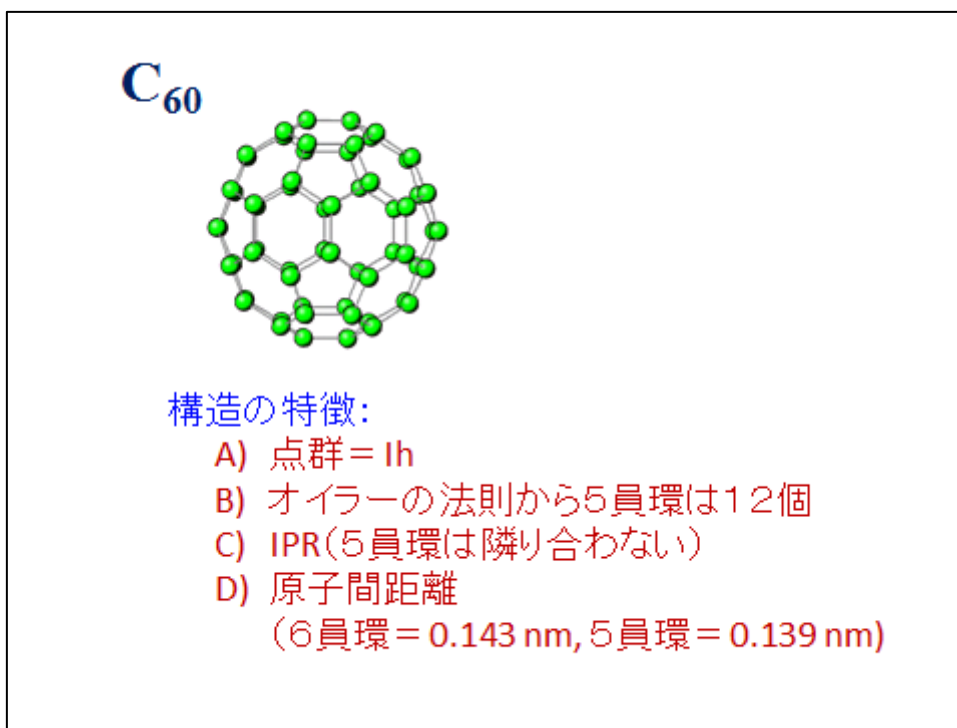
(1) フラーレン類

今日のナノカーボンブームの火付け役となったのは間違いなく C_{60} フラーレンであろう。このフラーレンという言葉は建築家のバックミンスターフラーに由来するもので [3]、私が研究を始めたころはバックミンスターフラーレンと呼ぶ人も多かったが、いつの間にかフラーレンという言葉が定着した。また、 C_{60} のことをバッキーボール、カーボンナノチューブのことをバッキーチューブというような言われ方をしたこともあったが、これらは最近ではあまり聞かなくなったように思う。ただし、単層カーボンナノチューブをろ取して得られる紙状の試料のことはいまでもバッキーペーパーという言葉で表現されることが多いように思う。フラーレンというのは球状炭素分子一般を意味するのであるが、 C_{60} のこととして記述される方もいるのでやや注意が必要である。

この C_{60} はイギリスの天文学者ハロルド・クロトーとアメリカの物理学者リチャード・スモーリーの共同研究（奇跡の2週間といわれる）により 1985 年に発見された。きっかけは、天体観測スペクトルの同定できないシグナルを炭素のクラスターと考えたクロトーがクラスター合成の装置を有するスモーリーに合成を依頼したことに始まる。2人の共同研究は当初の方向とは違う向きに進んだが、最近の研究により例えばオリオン大星雲の中にフラーレンが存在することが示されている [4]。

フラーレンの中でもっとも合成が容易で研究量も多いのが C_{60} である。切頭 20 面体

と呼ばれる美しい構造は、サッカーボールと同じ形である。点群は I_h に属し、すべての炭素原子は全く等価である。多角形のネットワークが閉じてできた3次元分子の構造には面、頂点、稜の数のオイラーの定理が成り立つことが知られている。フラレンのように5角形と6角形からなる多面体ではこの定理を当てはめると、5員環の数が必ず12個になるという、面白い結論が得られる。



5員環が存在することで、かご状の分子が形成されるということが重要である。このあと触れるカーボンナノチューブは筒の部分はすべて6員環で形成されるが、先端のキャップの部分には5員環が必ず含まれる。当然のことながら、5員環の部分と6員環の部分では C-C 結合距離も異なり、化学反応性も違う。5員環のほうが化学的に活性であり、フラレンの化学修飾は多くの場合、この5員環の部分から起こる。

また、ほとんどのフラレンに共通することとして IPR (Isolated Pentagon Rule) という規則がある。これは5員環は常に6員環に囲まれており、直接5員環同士が接することがない、というものである。これはただでさえ反応性の高い5員環が隣り合うことでますます活性になり、合成の途中で反応してしまうために最終生成物のなかに確認できないということのようである。最近では、ヘテロ原子を内包させたり、修飾したりすることで、この IPR ルールを破るフラレンもいくつか確認されている。[5]

IR, Raman

I_h	E	$12C_3$	$12C_3^2$	$20C_3$	$15C_3$	I	$12S_{16}$	$12S_{16}^2$	$20S_6$	$15S_6$	
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2 + z^2$
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	(R_x, R_y, R_z)
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	$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2, xy, yz, zx)$
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	
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	(x, y, z)
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	

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})

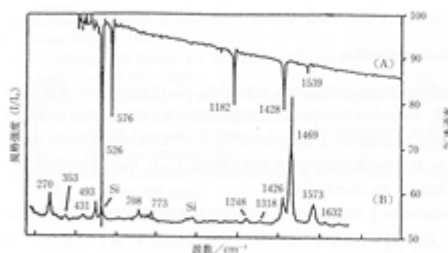
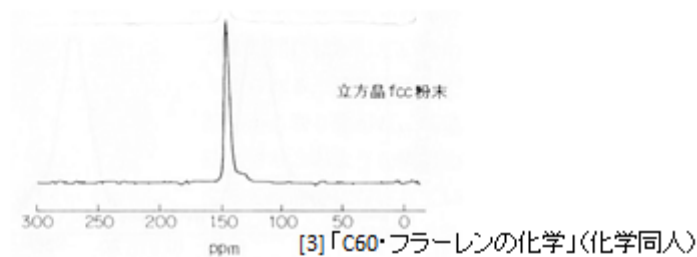


図5.1 C_{60} のIRとRamanスペクトル (A. M. Rao et al., Science, 250, 955(1993)より)。
 [7] 梶原久典、齋藤勝彦「フラーレンの化学と物理」(名古屋大学出版会)

さて、この C_{60} の構造はいまでも、だれも疑わないが、1985年の発見当初はマスペクトルがやっととれるくらいのもので、Cが60個からなることはわかるものの、たしてサッカーボール構造が正しいかは少し心もとないものであった。1991年にクレッチマーが大量合成法を発見して、単結晶構造解析が行われ決定的な証拠ができることになるがそれまでは分光実験に頼ることになる。実はこの分光データについてはすでに大澤先生が1970年代に予測している。図に、点群 I_h の指標表を載せているが[6]、これにより赤外吸収には4本のスペクトルが観測されることが予測され、これは実際に実験的にも確認されている [7]。

また、先に述べたとおりサッカーボール型構造だとするとすべての炭素原子が周囲の環境も含めて等価ということになる。すなわち、NMRスペクトルを観測すれば、1本のシグナルだけが観測されるはずであるが、これも実験的に確認されている [3]。ここで面白いことは C_{60} においては固体状態においてもシャープなNMRスペクトルが得られることである。通常、固体状態では磁場緩和に時間がかかり、溶液状態のものに比べるとかなりブロードなプロファイルになる。 C_{60} においてこのようなことがないのは、実は C_{60} は固体状態 (室温では fcc 結晶) において、分子が高速回転を行っていて、溶液状態と似通った環境になっているのである。

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

先に室温状態ではC₆₀はfcc結晶になると書いた。C₆₀を一つの球のように考えると立方体の各頂点と面心の位置にその球が配置される。この説明、一見何でもないのであるが、実は問題がある。C₆₀が本当に球であれば問題はないのであるが、実際にはサッカーボールI_h型である。I_hの対称性ではどのような向きにおいてもfccの対称性を満足するように配置することはできない。だが、X線回折実験を行うとfccできちんと指数付けできる。このトリックはさきのNMRでも触れたC₆₀分子の高速回転である。C₆₀分子がランダムに高速回転することにより、まさにC₆₀分子が球になるのである。なお、XRDに関しては、図に示すように本来観測されるべきはずの200回折線がたまたま構造因子がこの位置で強度を失うことにより観測されない。これは、構造因子と格子定数の関係がたまたまこのようなことを導いているだけで、例えば数GPa程度の高圧をかけて格子定数を短くしてやると(C₆₀分子自体は非常に高い体積弾性率を有するのでほとんど小さくならない)この関係は崩れ、200回折線が観測されるようになってくる[8]。また、温度を下げていくと当然C₆₀の分子回転は抑えられていく。温度を下げながらDSCのような熱分析実験を行うと、約260Kで一次の相転移を示す変化が確認される。この低温相に関してはかなり議論があったが、精密構造解析が行われ単純立方晶と結着された[9]。室温での自由な分子回転は低温では許されないが、この低温相でも分子回転は起こっている。ただし、周囲の分子との関係を保ちながらの回転でかつ、いくつかの安定位置をとびとびに移っていくような回転をする。

電子構造

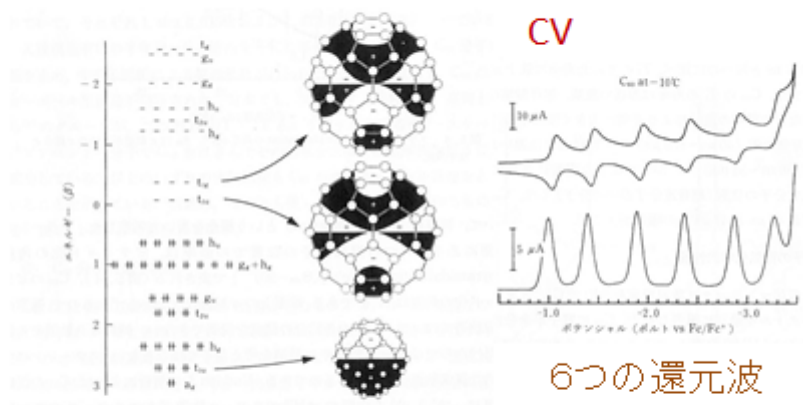


図5.5 C₆₀のHückel分子軌道²¹⁾。h_uがHOMO軌道になり、l_uがLUMO軌道になる。
 [7] 篠原久典、齋藤弥八「フラーレンの化学と物理」(名古屋大学出版会)

LUMO、HOMOが深い → C₆₀⁺にはなりにくい

一方、C₆₀は電子構造もユニークで図に示すように5重縮退したHOMOと3重縮退したLUMOを有する [7]。HOMO、LUMOとも深い(絶対値の見積もりについては名大・関研のまとまったデータが参考になる[10])のでC₆₀のカチオン分子を得ることは難しい。逆にC₆₀のアニオンは容易に生成し安定である。アルカリ金属やアルカリ土類金属との間にバラエティに富む化合物を生成する。とくにアルカリ金属との化合物には、かなり高い転移温度の超伝導体が発見され、盛んな研究が行われた。

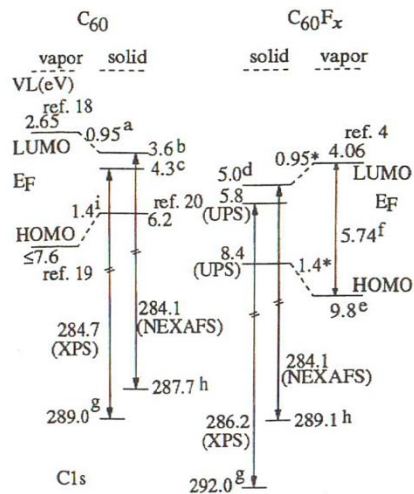
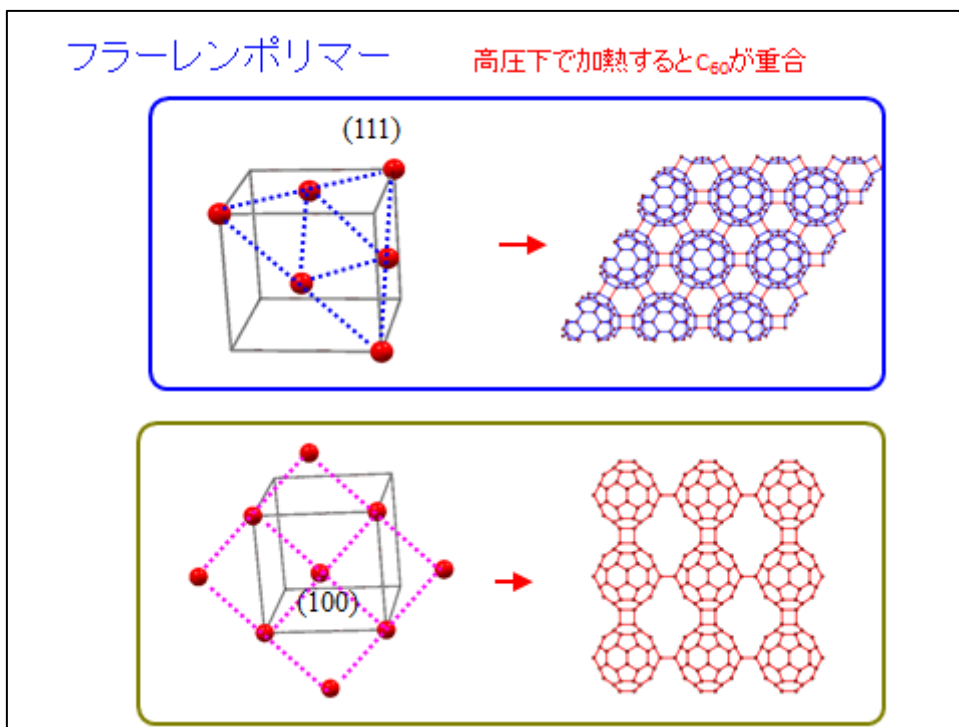


Figure 3 Energy diagram of C₆₀ and C₆₀F_x.
 Small letters: Derivations from experimental values.
 *: assumed to be same as corresponding value of C₆₀. For C₆₀ HOMO-Ef=1.9 eV²¹
 HOMO-LUMO=2.6 eV²²

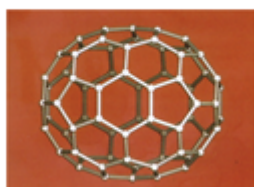
C_{60} 固体を高圧下で加熱すると C_{60} 分子が重合しフラーレンポリマーと呼ばれる興味深い構造の物質群を生成する。[7] 重合反応の中でよく見られるのは向かい合った2重結合間の環化付加 (2+2 環化付加) 反応である。この反応は一般に活性化エネルギーが高く熱的には進行しない。実際に大気圧下では熱的な重合は起こらず、紫外線照射で多量体が生成することが報告されている。ところが高圧下で C_{60} 分子間距離が一定以下になるとこの反応が連続的に起こるようである。



私が所属した研究室はフッ素化学を得意とし C_{60} をフッ素化する研究を行っていた。赴任後すぐにこのフッ素化フラーレンの単結晶を作る研究をスタートし構造解析を行った[11-13]。その後、私はフラーレンポリマーに魅せられナノカーボンの研究にのめりこんでいった。ポリマーが層状に連なる点が面白いと感じ、ひょっとしたらイオン貯蔵体として機能するのではないかと電気化学評価を行った[14, 15]。

フラーレンには C_{60} 以外にもラグビーボール構造をした C_{70} やより高次のものが多数知られている。また、フラーレン分子の中にヘテロ原子を内包したのも活発に研究が行われている。金属元素だけでなく、水素などの軽元素や小分子の内包も確認されている。

高次フラーレン



C_{70} (D_{5h})

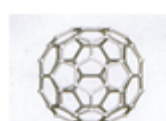
C_{60} を赤道で2つに分け36度回転させたのち赤道部分に6員環のベルトを入れるとできる



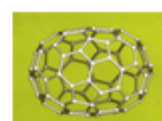
C_{76}



C_{78}



C_{82}



C_{84}

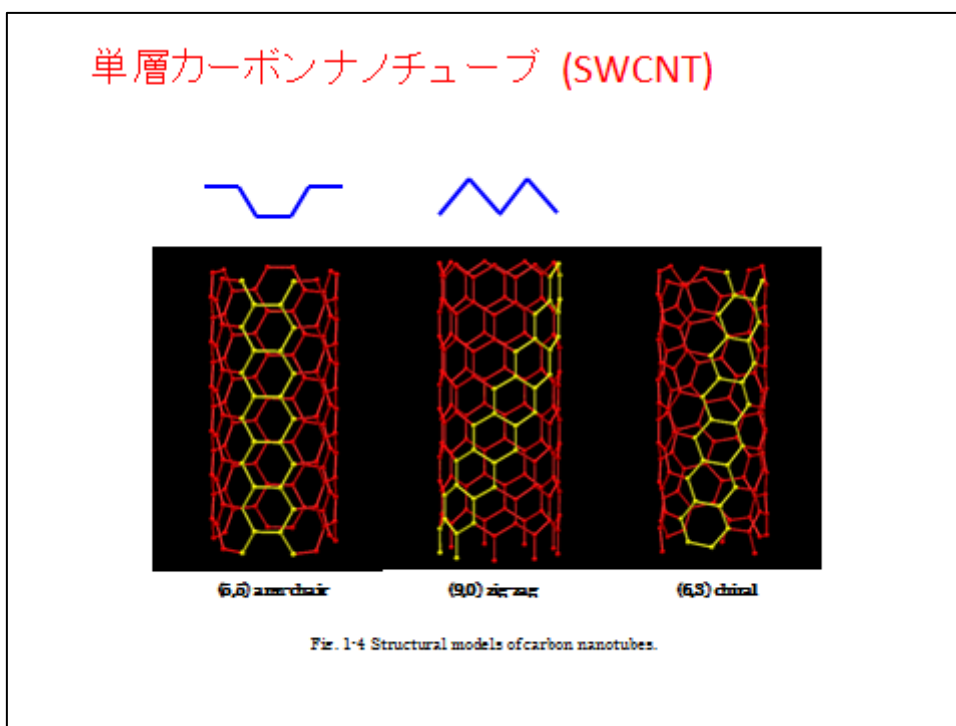
[3]「 C_{60} ・フラーレンの化学」(化学同人)

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

(2) カーボンナノチューブ

単層カーボンナノチューブ(SWCNT)* は層状構造の黒鉛の一層に相当するグラフェンシートから長方形を切り出し丸めることのできる。どのような長方形を切り出すかでチューブの直径だけでなくチューブ端の構造も図に示すようにさまざまになる。この切り出す長方形の一辺がチューブ端の円周に相当する。

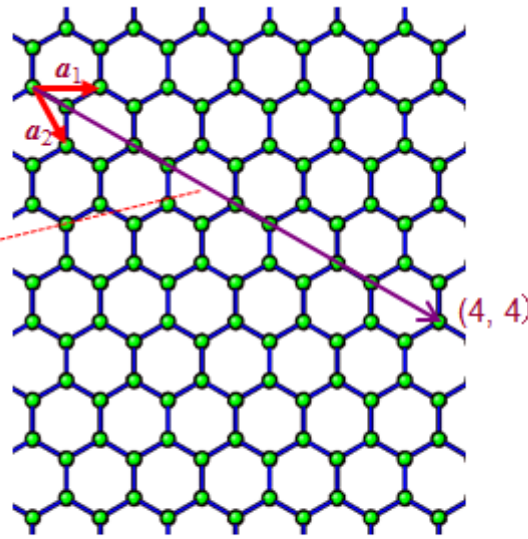


この円周に相当する一辺を次の図に示した。 a_1, a_2 というベクトルを使ってこの円周方向のベクトル L を $L = na_1 + ma_2$ (図では $L = 4a_1 + 4a_2$) のように書くことができる。この L をカイラルベクトルという。この (n, m) により先に述べたようにチューブ径やチューブ端の構造がきまる。この (n, m) をカイラル指数あるいはカイラリティと言い、そのチューブを (n, m) チューブというような言い方をする。カイラリティ (n, m) はチューブの構造だけでなく電子構造も支配する。詳細は教科書に譲るが[16, 17]、 $n - m$ が3の倍数の時はフェルミ準位のところに状態をもち金属となり、それ以外の際は伝導帯と価電子帯の間にギャップが空き半導体となる。チューブ径が近い金属チューブと半導体チューブの電子状態密度 (DOS) を図に示す。図に示すように (ただし、フェルミ準位付近の金属チューブの状態数は見やすいようにかさ上げしている) 金属チューブはギャップがなく、半導体チューブにはギャップが見られる。また、どちらの DOS においても通常のバルクの試料とは異なり、まるで分子の軌道準位のような離散的な準位が見られる。これはファンホープ特異点と呼ばれるものでナノチューブ特有のものである。

*SWNT という略し方も良く使われたが、カーボン以外でもナノチューブが合成されるようになり明確に区別するために SWCNT という略語を用いる。雑誌 Carbon のエディターは SWCNT を薦める。

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)



チューブ直径 d_t

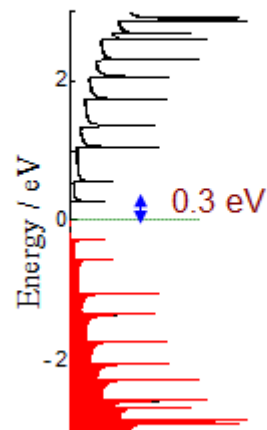
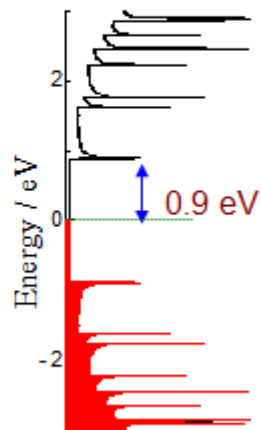
$$d_t = \frac{L}{\pi} = \frac{a\sqrt{n^2 + m^2 + nm}}{\pi} \quad a \text{はC-C結合距離}$$

金属チューブと半導体チューブ

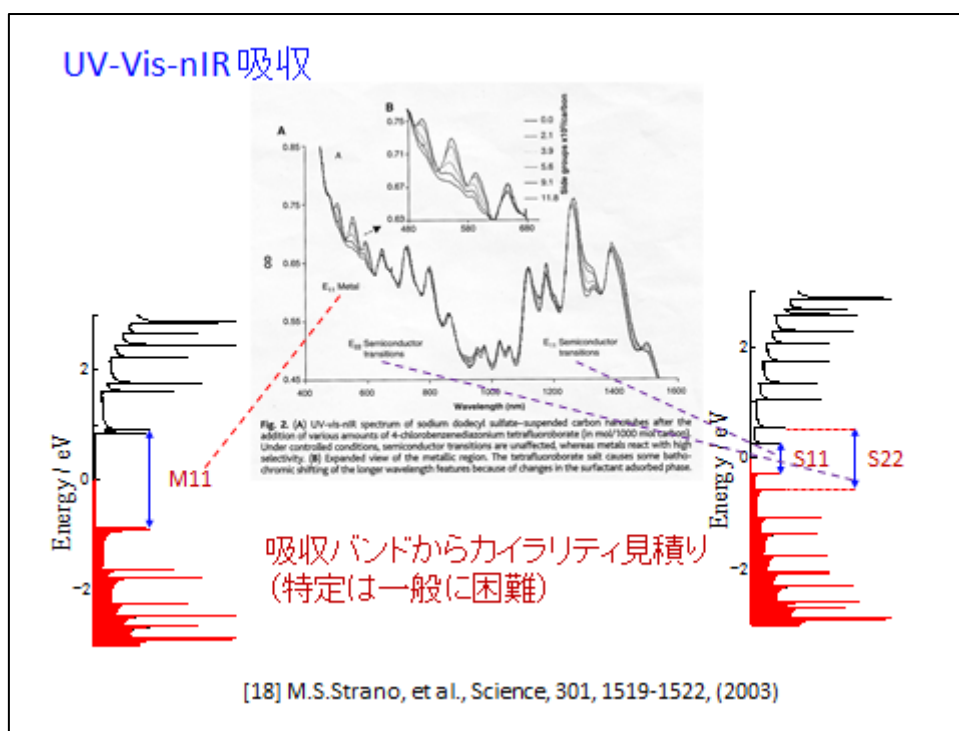
$n - m = 3$ の倍数: 金属チューブ

(13, 7)

(13, 9)

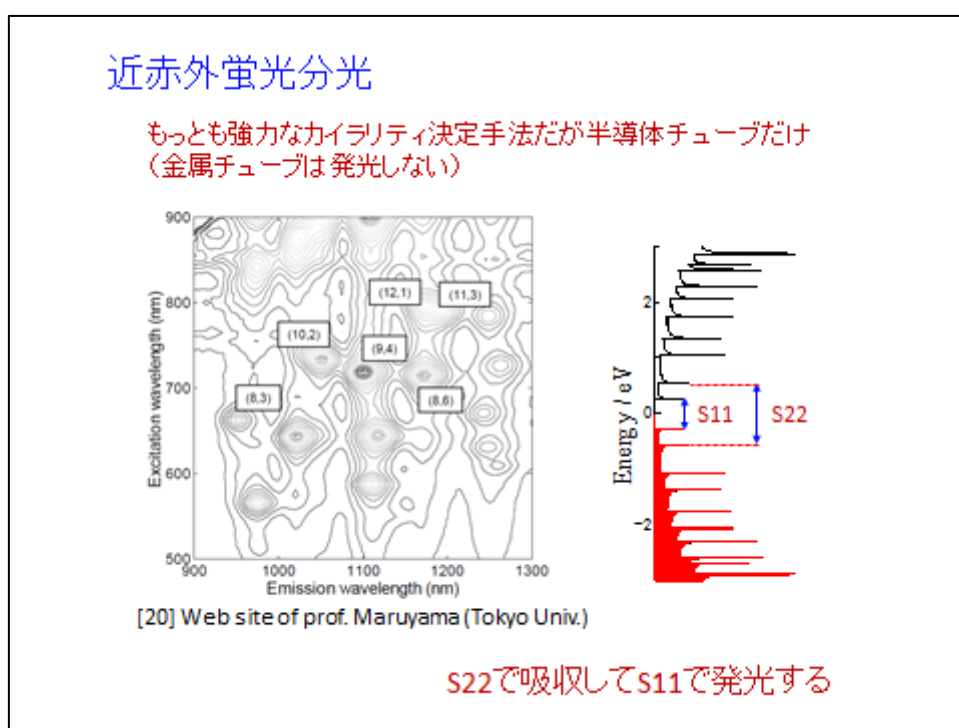


さて、カイラリティは重要であると説明したが、どのようにして (n, m) を決定すればよいだろうか。一つは UV-Vis 吸収測定である。よく分散処理した SWCNT 試料（適当な界面活性剤を用いたうえで強力な超音波処理をする）の UV-Vis 測定をすると図のようにいくつもの吸収ピークが確認できる。この吸収は状態数の大きいファンホープ特異点間の吸収である。先ほどの図に示したように、直径が同程度の場合、金属チューブの特異点間のエネルギー幅は半導体のそれに比べて極めて大きい。よく合成される 1 nm 程度の SWCNT の場合は下の図に示すようにこの金属チューブの吸収は 400-600 nm あたりにみられる。一方、半導体チューブの場合には長波長可視から赤外のあたりになる[18]。なお、よく分散していないバンドル状の試料では吸収ピークがブロードになりピークがオーバーラップしたような形状となる。さて、この吸収ピークの位置からカイラリティを見積もることになるが、この UV-Vis で得られる分解能は一般に高くなく、同程度のエネルギー幅を持つものが複数あり、完全に (n, m) を決定することは困難である。



このような中で、単なる吸収ではなく吸収と発光を組み合わせることで (n, m) の同定を行う手法がある。上に示した吸収実験に近赤外の発光スペクトルを組み合わせたものである。測定結果は一般に縦軸、横軸に吸収波長、発光波長をとる。それぞれの波長範囲によって観測対象は異なるが、一般によく使用される 1 nm 程度の直径の SWCNT の場合には近赤外発光は図に示した S_{22} で吸収して緩和したのち S_{11} で発光する際に観測される。この吸収位置と発光位置から (n, m) を特定できる。現在カイラリティ決定に対してはもっとも強力な手法となっている。ただし、この手法が有効なのは半導体チ

チューブに対してだけであり、金属チューブにおいては励起された電子が発光せずエネルギー緩和されてしまう。また、このように金属チューブで失活してしまうため、測定に際しては十分に孤立分散させておく必要がある。さもないと、半導体チューブで励起された電子が金属チューブを利用して緩和されてしまい発光が観測されなくなってしまう。(と、説明を受けたが、本当にこのような電子移動が起こるのか少し疑問に感じなくもない。しかし、この測定を行う人が皆、懸命に分散処理をしていることから考えるときっとそういうことが起こるのだろう。)

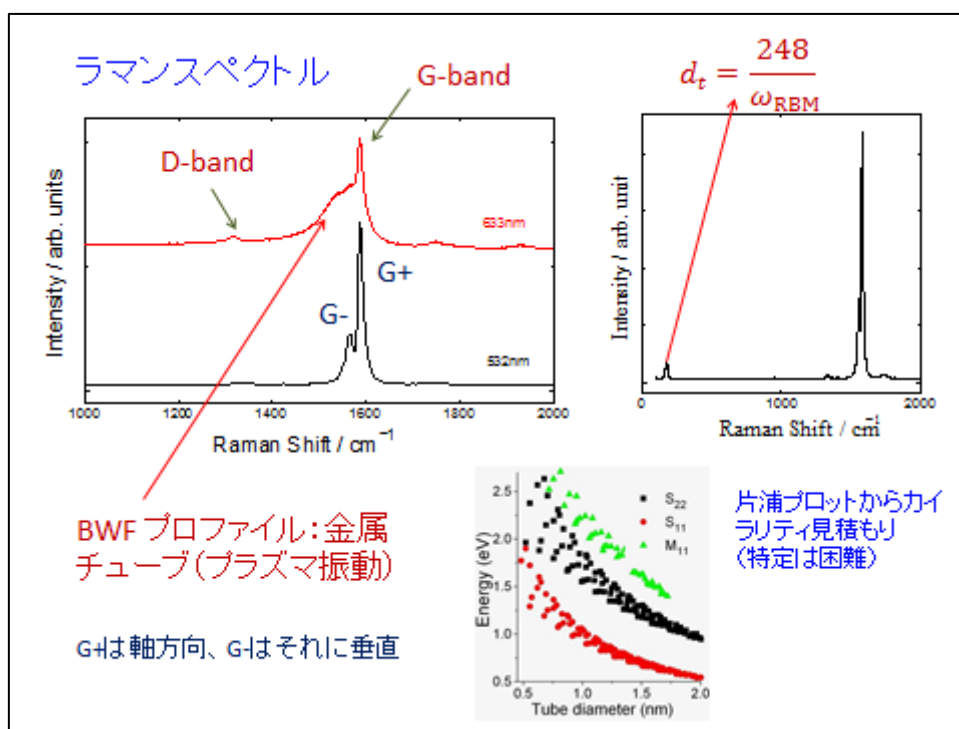


さて、この近赤外分光が登場するまではどうやっていたのかというとラマンスペクトルの解析から (n, m) を主張した論文が多くあった。いまから考えると、少し無理があるような解析も多いので、少し古い論文を読むときには注意が必要だ。基本的にラマンから (n, m) を決定するのは現在では難しいと考えている人が多いのではないかと思います。

まずは、SWCNT でどのようなラマンスペクトルが得られるかをまず見ていくことにする。群論を適用すると SWCNT においては 15 ないし 16 のモードがラマン活性になる(一次のラマンとして) [19]。しかし、私の理解する限り、このように多くのラマンスペクトルが観測されることはなく、もう少し少ない数のモードが実験的には重要である。

まずは、チューブの直径方向に伸び縮みする A_{1g} モードが低波数領域(数十から 300 cm^{-1} くらいまで)に観測される。あたかも呼吸しているかのような振動であるので **Radial Breathing Mode (RBM)** と呼ばれる。直径方向の振動で、直接的に直径と関わり、直径が大きいほど低波数に観測される。ほぼ、この RBM ピークの位置は直径と反比例

の関係にある。したがって、このピーク位置から直径を算出することがよく行われてきた。しかし、実際にはこのピーク位置は直径だけでなく、チューブがどのような環境にあるかによっても異なってくる。すなわち、孤立した状態か、バンドル中か、あるいは何か別の物質と接しているか、によってピーク位置は影響を受ける。これらのことを加味して直径とピーク位置の関係について一種の経験式的にいくつかの関係式が提案されている。どの関係式を用いるかで、意外と大きな差があるので、実際に適用する際、あるいは論文を読む際に注意が必要である。



次に気を付けないといけないのは、SWCNT のラマン散乱では共鳴効果が非常に大きいことである。共鳴ラマン散乱は励起光のエネルギーがちょうど測定物質の電子遷移エネルギーに等しいくらい(厳密に同じでなくても、というところが話をややこしくする)のところでは散乱強度が著しく大きくなるという現象である。SWCNT の場合はこの電子遷移エネルギーとして先述の DOS のところで書いたファンホープ特異点間のエネルギー S_{11} , S_{22} , M_{11} などが考える対象となる。この遷移エネルギーはカイラリティ (すなわち直径) によって異なる。この遷移エネルギーを直径の関数として書いたのが図に示す片浦プロットと呼ばれるものである[20]。どのように利用するのかというと、ラマン測定に使用する励起源のエネルギーをまず決める。例えば、アルゴンレーザーの 514.5 nm という光を励起源に使用する場合は、 $E = h\nu = hc/\lambda$ から計算して 2.4 eV となる。この 2.4 eV の値のところ横線を引っ張るとこの線上に何点か(この図だと黒点と緑点)乗ってくる。この線上(厳密には共鳴条件の広がりを考えて少し太い線で考える (10 meV 程度というのを見たのでそんなに太くないか?)) の点の SWCNT が共鳴を起こし

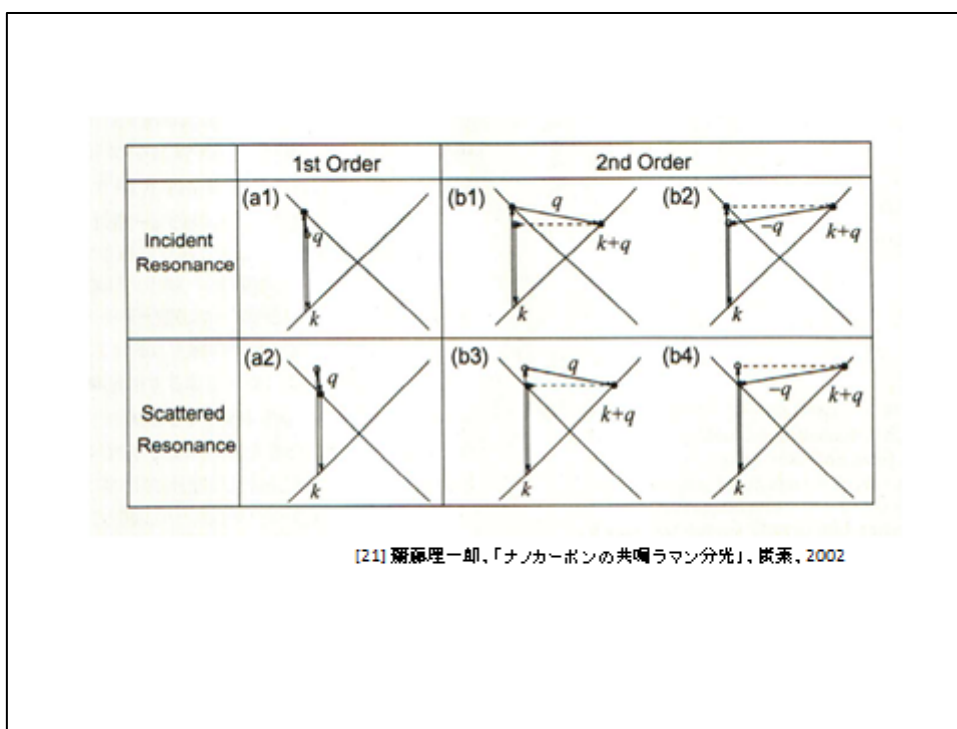
で強く観測されることになる。先ほど RBM は直径に対応すると書いたが、この片浦プロットによる共鳴条件を合わせて考えると実際に測定した SWCNT に含まれている(n, m)を決定できそうに思われる。実際にそのような解析が初期のころはたくさん行われた。しかし、共鳴条件のあいまいさ、直径決定のあいまいさ、さらにエネルギーギャップの計算精度などを考慮するとこの方法でカイラリティを決定するのは容易ではないと思われる。また、共鳴条件にマッチする SWCNT のみが主に観測されているということに注意が必要である。励起源を変えると異なる SWCNT が見えてくるという、ほかの物質にはあまりないことが起こる。ある励起源では半導体チューブが強く観測されるのに、別の波長では金属チューブが見えてくるということがよく起こる。SWCNT のラマン測定を行うときは複数波長の励起源でチェックする必要があるということです。(実は共鳴ラマン散乱には、これまで話してきたような入射光共鳴だけでなく、散乱光共鳴もあります。しかし、SWCNT では RBM も G バンドも同時にみることができ、両者のフォノンのエネルギー差は 0.15 eV 程度あるので入射光共鳴と考えられている。)

SWCNT のラマンスペクトルには RBM のほかにもいくつかの特徴あるピーク (およびピークプロファイル) がみられる。ずらずらと並べ立てていくと、 1300 cm^{-1} 付近に D バンド、 1550 cm^{-1} 付近に後述の G バンドのショルダーのような形で観測される BWF プロファイル (BWF ピークではない)、 1600 cm^{-1} 付近に観測される G バンド (SWCNT に特徴的なのはここに 2 本観測され、低波数側を G-, 高波数側を G+ と呼ぶ)、 2600 cm^{-1} 付近には G' バンド (D の倍音) である。

ここから各々のバンドを詳述したいのだが、ここから先はかなり私の理解が混乱しておりかなりあやふやになることをお許してください。

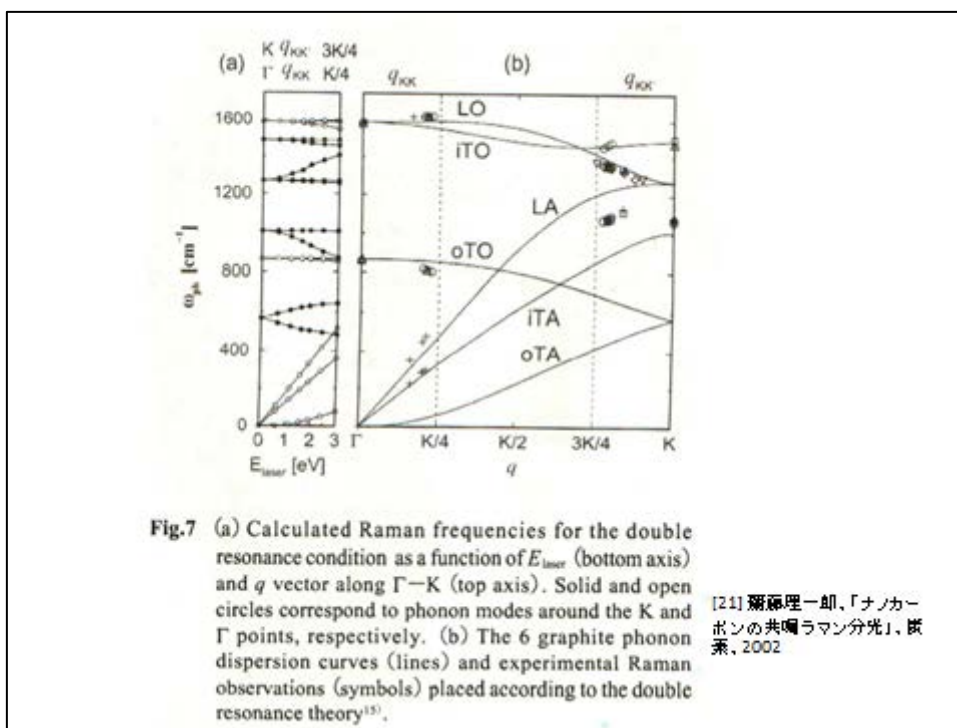
まず、 1300 cm^{-1} 付近の D バンドだが、これはカーボン材料一般に観測され、炭素 6 角網面 (グラフェンシート) の欠陥 (ヘテロ原子との結合も含む) によるものと説明されることが多い。実際に、カーボン材料に何らかの物理処理で欠陥を導入したり、化学修飾で sp^3 炭素を増やしたりするとこの D バンドの強度が大きくなる。SWCNT の結晶性の評価もこの D バンドと G バンドの強度比で示されたりする。また、SWCNT にカルボン酸やキノン基のような官能基を導入すると D バンドが大きくなることが観測される。しかし、では具体的にはどのような振動モードなのか、という質問に答えてくれるような書物はなかなか見当たらない。この D バンドの起源について二重共鳴ラマンではないかとする説がある。この説は大変面白そうなのだが、私の理解が十分ではないので以下は私の誤解を含んでいるかもしれない。まずは二重共鳴に入る前に、さきの RBM のところででてきた共鳴について考えます。次の図の a1、a2 がこれに対応します。この図のクロスの線はグラフェンのバンド構造に対応しており交差点の下が価電子バンド、上が伝導帯、つまり空軌道になる。横方向は波数空間を表し、クロスの点が K 点になる (グラフェンの π バンドの図を参照)。光の吸収は価電子帯から伝導帯への電子遷移になります。a1 はその遷移が波数 k で起こったことを示しています。励起され

た電子がもとに戻ってくるまでにフォノンを吐いてから基底状態に戻るという図が a1
 です。これは入射光共鳴になります。このときは吐き出すフォノンは何通りかあっても
 よいこととなります。一方、同じようなプロセスですがフォノンを吐いたところがちよ
 うど伝導帯バンドの上、という場合も共鳴になります。この場合はフォノンを吐いた位
 置が問題ですから、1つのフォノンにしか対応しません。SWCNTのようにRBMもG
 バンドも共鳴するには入射光共鳴しかないということになります。次に考えるのが今問
 題にしているDバンド、二重共鳴です。電子がもとの位置に戻らないといけないとい
 うのは変わりありませんが、一度寄り道をするというパターンが b1~4 です。ただし、
 点線の部分はエネルギーのやり取りがない弾性散乱になりますので、外部からはさきほ
 どと同じくフォノン q を一度吐いたように見えます。これがDバンドの起源だと考え
 ます[21]。

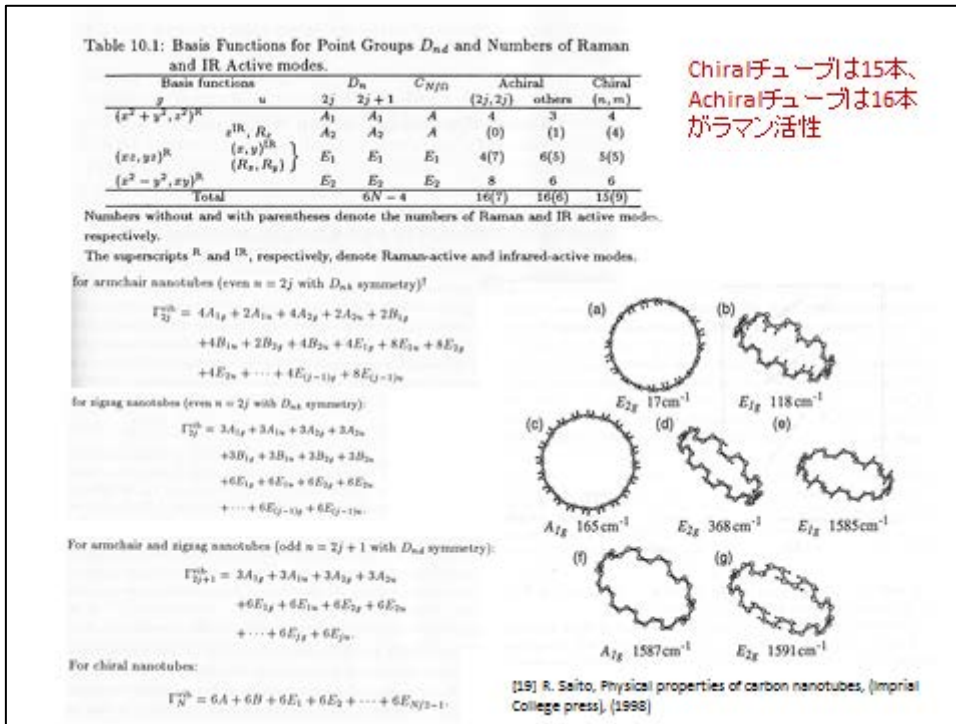


ポイントは波数 $q \neq 0$ のフォノンがラマンで見えるということです。ラマンの教科書
 を読むと次のことが描かれている。ラマン光ベクトル k_R は入射光 k_i と散乱光 k_s の運動量
 保存を考えて $k_i - k_s \leq k_R \leq k_i + k_s$ となり、実際に計算すると k_R として許されるの
 はほぼ $k_R=0$ 、すなわちフォノンの分散曲線の Γ 点付近だけとなる（したがってフォノ
 ンの分散曲線を実験的に求めるには中性子の散乱実験などになる）。これは先に示した
 一次の共鳴散乱でも事情は同じでこのときのフォノンの波数はほぼ 0 となる。一方、二
 重共鳴では図から明らかなように、 $q \neq 0$ のフォノンが吐ける。そのことを頭に入れて
 グラファイトのフォノン分散曲線を見てみよう。グラファイトの場合は2つの E_{2g} がラ
 マン許容で一本はレーリー光にごく近いところで実験的には観測が難しく、実質的には

1600 cm^{-1} 付近の G バンドのみが観測される。このことは図のフォノン分散曲線の Γ 点付近をみるとわかる（もうひとつ、ラマン許容かどうかは群論の助けを借りる）。しかし、もし q がゼロ近傍でなくてもよいと考えるとどうなるであろう。実際に D バンドが観測される 1350 cm^{-1} くらいのところで線を引っ張ると、 E_{2g} の縮退がとけた縦波モードとクロスするところが現れる。これが D バンドの正体であろうか？



二重共鳴である必要は確率の問題である。フォノンを吐いて遷移する確率というのはもともと高くないそうで、共鳴でなければ無視できるくらいだそうです。二重共鳴の二回、伝導帯の線上に止まらなければこのようなプロセスのラマン強度はおそらくは無視できる程度ということでしょう。もう一つの疑問は経験的によく知られている D バンド強度と欠陥の関係である。これはさきの二重共鳴に示した弾性散乱が必要になるけれど、この弾性散乱が欠陥のところで起きやすいから、と説明されている。



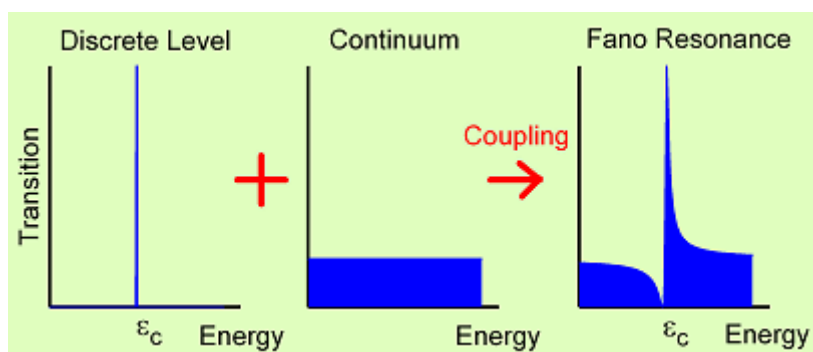
Chiralチューブは15本、
Achiralチューブは16本
がラマン活性

ようやく SWCNT のラマンの最強線、G バンドの話に移る。この G バンドは多くの炭素材料に観測され、とくに結晶性の良いグラファイトではきわめて強度の大きいシグナルとして観測される。このグラファイトの G バンドについては少し先のグラファイトの項で図示した E_{2g} のような振動と理解されている。すなわち、6 角網面の C-C 結合のストレッチングモードと対応付けられている。私を含め炭素材料学者にはこのグラファイトの E_{2g} モードが強く記憶されているので、SWCNT も同じかと思ってしまう。しかし、少し（あるいはかなり）異なるのである。しかし、またしても私の理解は迷走してしまう。まず、実験的にはどうかというと、グラファイトと同様に 1600 cm^{-1} 付近に観測されるのは同じであるが、SWCNT は（結晶性の良いものほど）明瞭に 2 本観測される。場合によっては図の赤線のように低波数側に裾をひいたような独特のプロファイルが観測されることがあり、このようなプロファイルのことを BWF プロファイルという。2 本観測される G バンドは高波数側を G+、低波数側を G- と呼ぶ。

さて、G+, G- および BWF の理解に入る。前者の 2 本についてはよくある説明はつぎのようなものである。グラファイトの E_{2g} モードは実は Γ 点のところで縦波モードと横波モードが縮退している。この縮退は Γ 点以外のところでは解ける（フォノン分散曲線を見ると、LO と TO に分裂しているのがわかる）。この分裂した E_{2g} が G+, G- に対応するという説明である。すなわち面内の（チューブ軸方向の）LO（縦波）が G+、チューブ軸に垂直な TO（横波）が G- という説明である。縮退が解けるのはグラフェンシートが曲率を持つためと説明される。一方で別の（別ではないのかもしれないが）説明もある。例えば、上に示したのは (10, 10) チューブの振動モード解析であるが、 1600 cm^{-1}

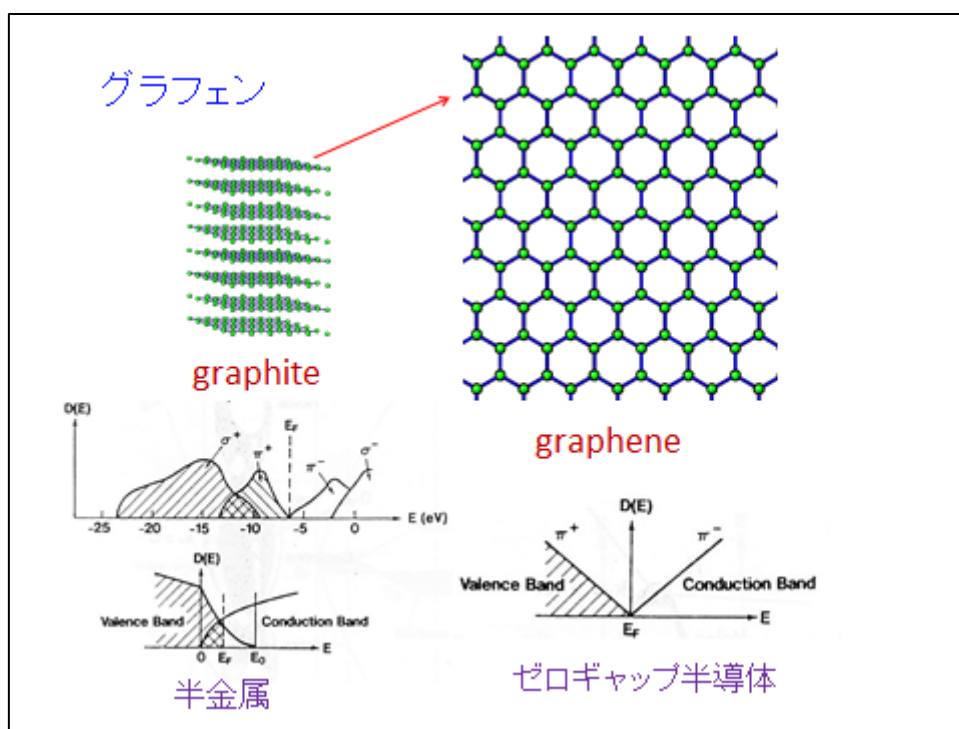
付近には E_{2g} のほかに A_{1g} , E_{1g} がある。SWCNT で複数本観測されるのはこのようなモードによるとの説明である。こちらの説明はあまり多くは聞かないように思います (E_{2g} とアサインされている論文が多いように思います)。もう一つよく聞く説明がゾーンフォールディングですが、直感的には最初の説明と同じようにも思うのですが、私の理解が足りず、断言できません。ゾーンフォールディング自体は固体物理の教科書には必ず出てくる。例えば一原子直鎖と二原子直鎖（二種の原子が交互に並ぶ）で原子間の距離が同じだとすると後者の単位格子は前者の2倍になる。すると逆空間のブリルアンゾーンは後者は前者の半分になるのだが、フォノンの分散曲線の横軸が半分になるような感じになる。このとき、分散曲線を半分にパタンと折りたたむような操作で理解できることがあり、これをゾーンフォールディングという。フォノンの分散曲線をこのように折りたたむと Γ 点に新たにフォノンが現れる。グラフェンから SWCNT にすると確かに単位格子は大きくなっているような気がするので、上で説明したゾーンフォールディング的な操作をしなければいけないような気もする。ただわからないのは、どのように折りたたむかということである。かなり単位格子は大きくなるのでたくさん折りたたまないといけないとすると、 Γ 点に多くの状態ができてしまい、 $G+$ と $G-$ の2つくらいではすなまいような気もするのですが、何か重大な誤解があるのかもしれない。

最後に BWF プロファイルです。これもまたさらにいっそう理解が困難な代物です。金属チューブに固有なシグナルであるという現象論は理解できます。しかし、もちろんその起源をきちんと理解したいのですが、かなり難しい。まずはプラズモンなるものを考えなければならない。これは伝導帯の自由電子のプラズマ振動と説明される。自由電子（に限らず、キャリアといったほうがよいのか）が振動するようで、この振動の励起は連続的に起こると考える（ような気がする）。一方、普通の格子振動は離散的で、例えば E_{2g} モードなら 1600 cm^{-1} というエネルギーで励起される。さて、このような連続的な励起と、離散的な励起が重なった時にどうなるのか、このような「系に離散状態と連続状態があるとき、遷移確率 T が特徴的な非対称な形状となる」（ファノ効果）ことが知られているようです。どちら向きに非対称になるかはケースごとのようです。何となく、SWCNT の BWF プロファイルはこんな感じかなと思うのですがあまり自信ありません。



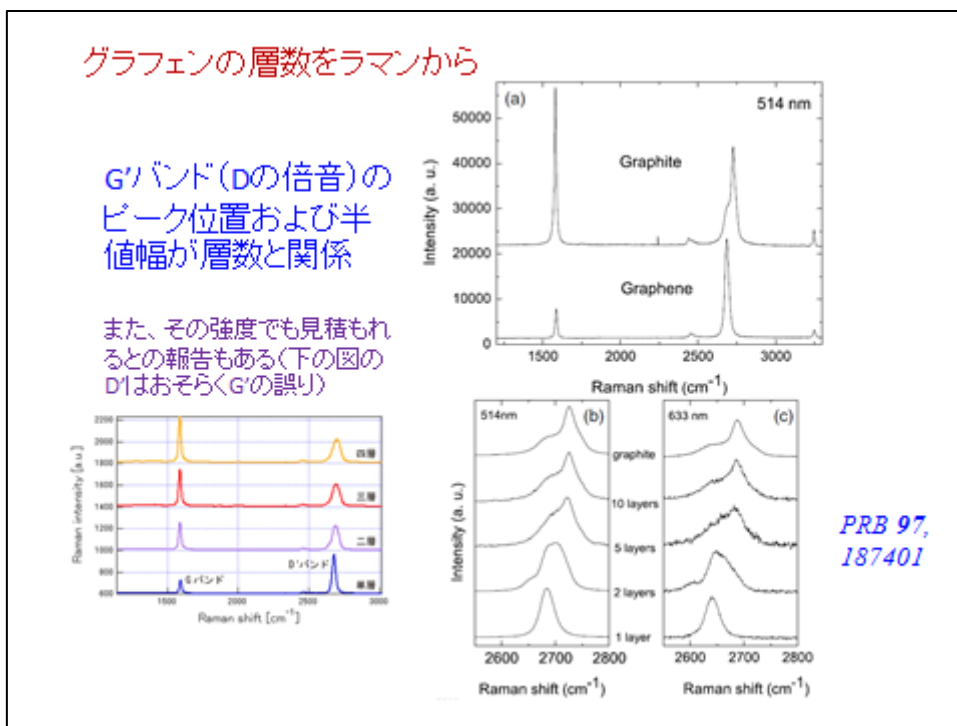
(3) グラフェン

グラフェンはグラファイトの層一枚のことを指します。ベンゼン、ナフタレン、アントラセンなど最後が **ene** で締めくくられる新しい **graphene** という単語が欧州の炭素学会から提案され採用されたようです。その単語の導入には賛否があったようです。反対意見の立場の方が懸念されたような誤用や混乱がすでに起こっているのですが、大勢はその誤用を受け入れているように思います。どういうものかという、**multi-layered graphenes** (これはグラファイトのこと?) といったものです。日本語でも「グラフェンの層数」などというのは本来はアウトですが、完全に受け入れられている印象です。流行に弱いのは研究者も同じで何でもかんでもグラフェンと呼んでしまうということが起こっています。典型的なものは古くから知られている膨張黒鉛がいつの間にかグラフェンと名前を変えて流通しています。



グラフェンは 2004 年にスコッチテープで黒鉛から剥ぎ取る方法で、再発見されてから今日にいたる大ブームへと続きます。したがって新しい物質のようですが、グラフェンの電子構造は、炭素材料の入門書には 2004 年のずっと以前から載っています。上の図に示すように価電子帯と伝導帯がギャップなしでつながったゼロギャップ半導体になります。上の図は DOS で書いていますが、波数ベクトル空間で書くとこのバンドが **K** 点でくっついていることがわかります。3次元のグラファイトになると価電子帯と伝導帯のクロスオーバーが生じて半金属になります。これは上下の層での π 軌道の重なりによるものです。

次にグラフェンのラマンスペクトルを見ていこう。グラファイトと同様に G バンド、G' バンドが観測される。興味深いのは両者の強度比である。グラフェンでは G' バンドが強く観測されるのが特徴的であるが、その理由を私は説明できない。また、G バンドのピーク位置もわずかに異なるようで、一層のグラフェンは 1587 cm^{-1} くらいで、グラファイトの 1582 cm^{-1} よりも約 5 cm^{-1} アップシフトするようであるが、これもまた説明できない。さて、G' バンドは D バンドの倍音で二重共鳴ラマンであることはすでに説明した。一層のグラフェンではこの G' バンドはシャープな単一のピークとして観測されるが、二層以上ではいくつかのピークの重なりになる。これは二重共鳴の条件が一層の場合には一通りしかないのに、二層では4通りある、というようなことが原因である。このことにより、層数が増すと G' ピークの位置は高波数シフトし、また半値幅も大きくなる。このことを利用して G' バンドから層数を解析する方法が提案されている [22, 23]。

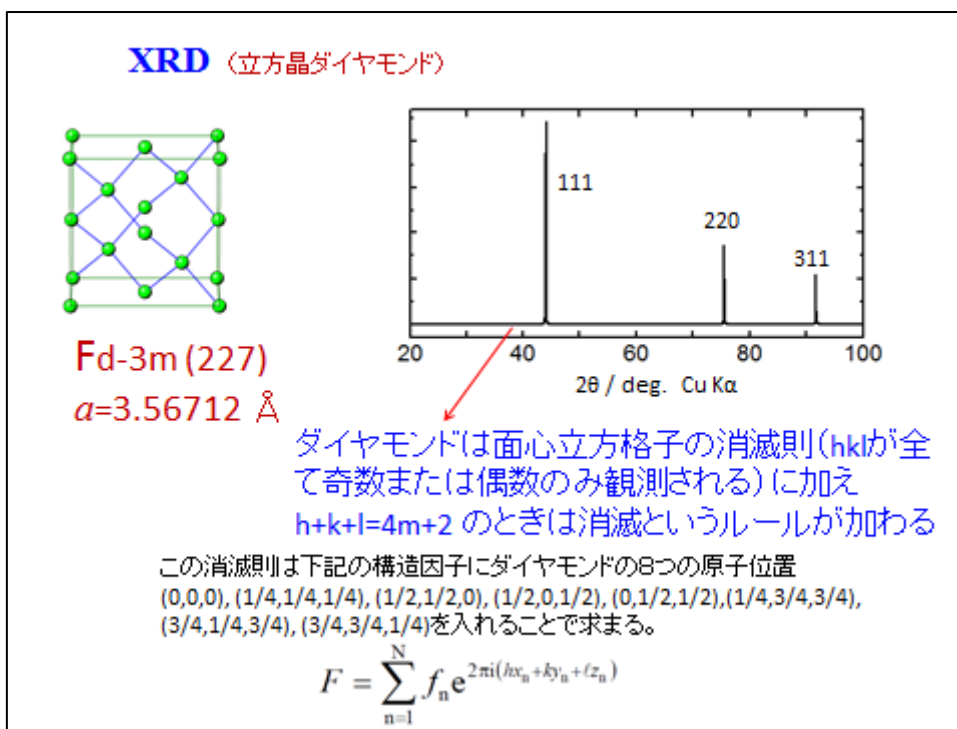


3. 3次元結晶

(1) ダイヤモンド

ダイヤモンドの構造は図に示すようなものである。面心立方格子の4面体孔を一つ置きに原子が占めたような構造で、閃亜鉛鉱構造と同じ構造である。別の説明は面心立方格子2つをx, y, z方向に1/4ずらして組み合わせたものという見方もできる。化学的な見方をするとsp³炭素のネットワークで炭素のシクロヘキサン椅子型構造の連続体という言い方もできる。

XRD回折図形はかなりシンプルになり、高い対称性であることを示す。基本的に面心立方格子であるのでhkl指数はすべて奇数かすべて偶数しか観測できないが、加えてh+k+lが4の倍数+2(例えば200とか222)のときは回折されないというきつい消滅則になる。



(111)面が最も原始密度が高く、通常条件であればこの面が結晶成長面となる。また、この(111)面で劈開することが知られており、硬度はすばらしく高いが衝撃にもろいという一面がある。したがってあまり産出量の低い多結晶ダイヤモンドが切削用途には重宝された。1954年にGEがダイヤモンドの人工合成(高温高压+鉄触媒)に成功している(Natureに論文が載るのは翌年1955年で、合成法が開示されるのはさらにそのずつとのおちである) [24, 25]。

ダイヤモンドは透明で屈折率が高く、ブリルアンカットをすると光が集中し、きらきらと輝くことがよく知られている。可視光に透明であるということはバンドギャップが 3 eV 以上あることを意味するが、ダイヤモンドは約 5.4 eV の間接バンドギャップを有することが分かっている[26]。このくらい開いていると電気伝導性はほとんどなく、絶縁体であるが、ときに半導体として扱われることもある（もちろん両者に明確な区別があるわけではない）。ホウ素をドーピングして導電性を付与することが行われ、その極めて優れた化学的安定性を買われて電極材料として利用されることがある。

ダイヤモンドのバンド構造

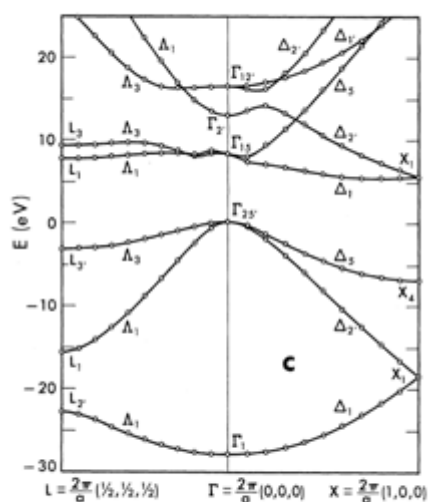


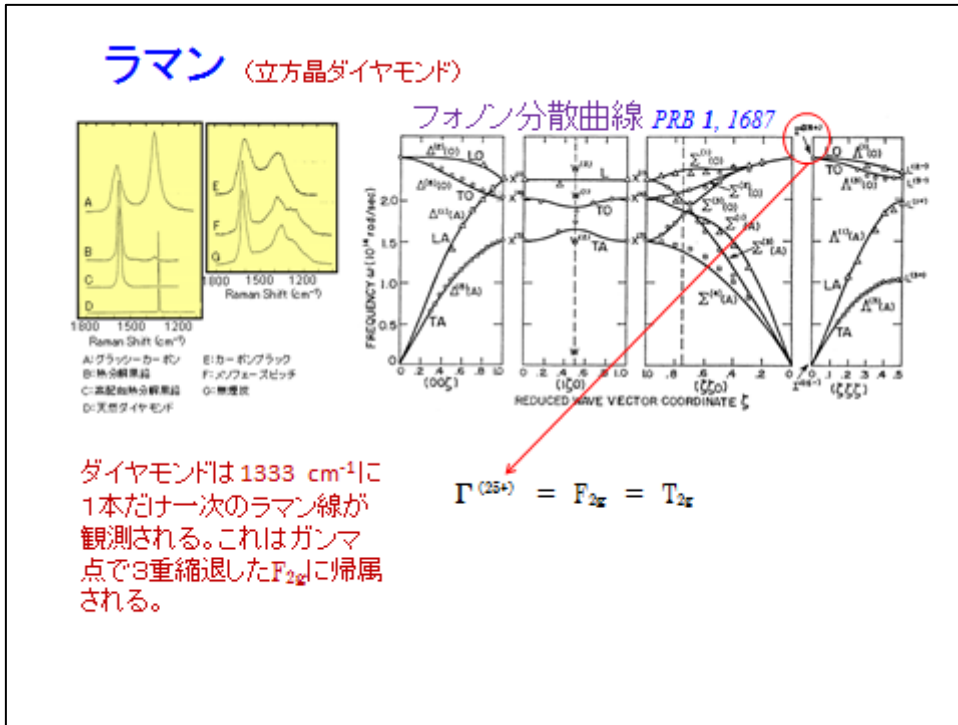
FIG. 1. The electronic band structure of diamond.

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 ± 0.02, 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}

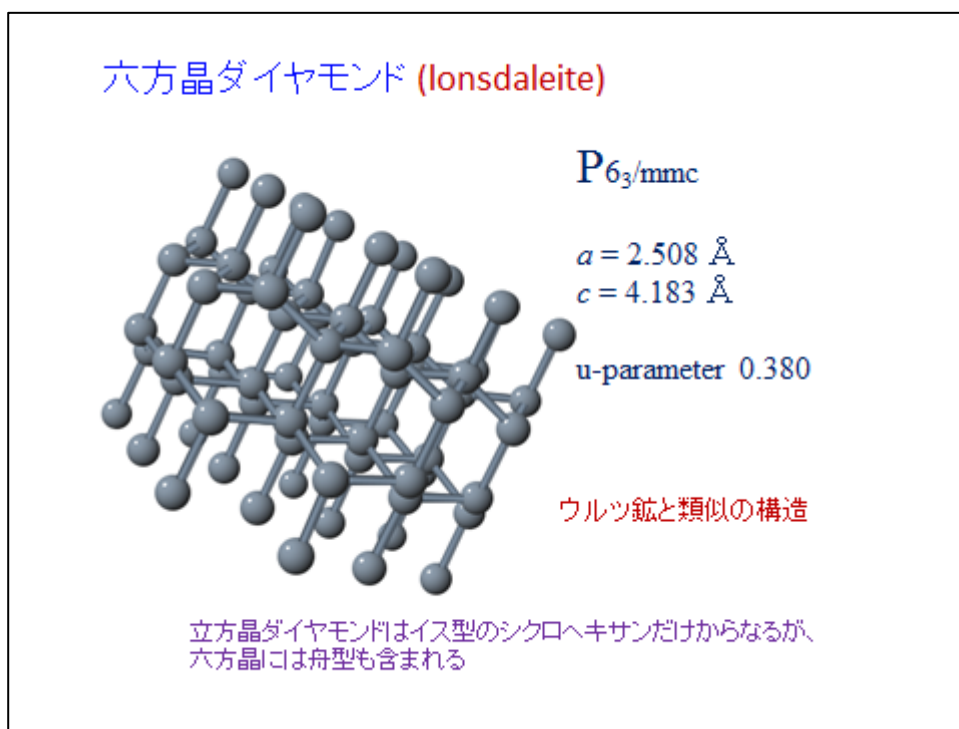
^aExcept for Δ_{minimum} .
^bP. J. Dean, E. C. Lightowers, and D. R. Wright, Phys. Rev. **140**, A352 (1965).
^cC. D. Clark, P. J. Dean, and P. V. Harris, Proc. Roy. Soc. (London) **A277**, 312 (1964); C. D. Clark, J. Phys. Chem. Solids **8**, 481 (1959).
^dRef. 2.
^eRef. 4.
^fRef. 1.

ダイヤモンドのラマンは 1333 cm^{-1} に 1 本だけ強く観測されることが知られている。しかし、またしてもこの振動がどのようなものか示すことができない。フォノンの分散曲線は下の図のようになっており、 Γ 点には F_{2g} が 3 重縮退している。これが起源であるのは理解できるのだが、どんな振動なのか、残念ながらわからなかった[27]。



これまでダイヤモンドについて書いてきたが、最初に構造を示した通り立方晶である。実はダイヤモンドにはもう一つあり、六方晶ダイヤモンドと呼ばれる。このように書くと私の大学院時代の恩師（鉱物学者）に叱られる。ダイヤモンドは立方晶のものゝ鉱物名であり、六方晶ダイヤモンドと呼ばれるものにはロンズデライトという鉱物名があるのでダイヤモンドではないというのだが。。。

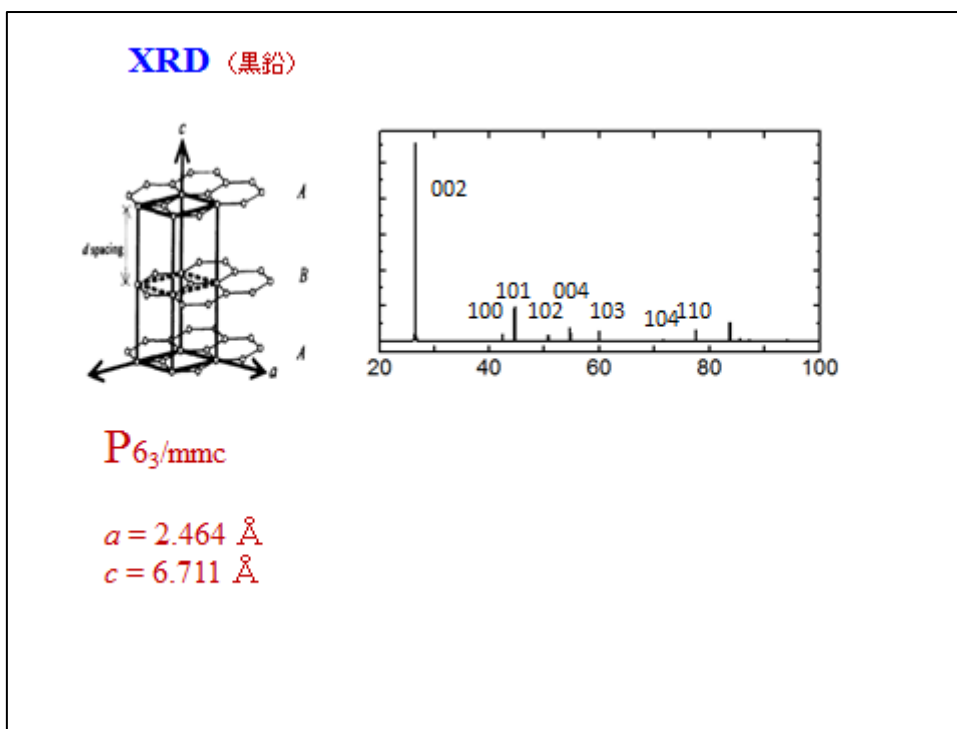
ロンズダライトの構造はウルツ鉱と同じである。つまり ZnS の2つの多形がダイヤモンドにもあるということである。化学的な見方をするとなかなか見つけにくいのですが、ロンズダライトには舟型のシクロヘキサンも構造中に含まれることがわかる[28]。



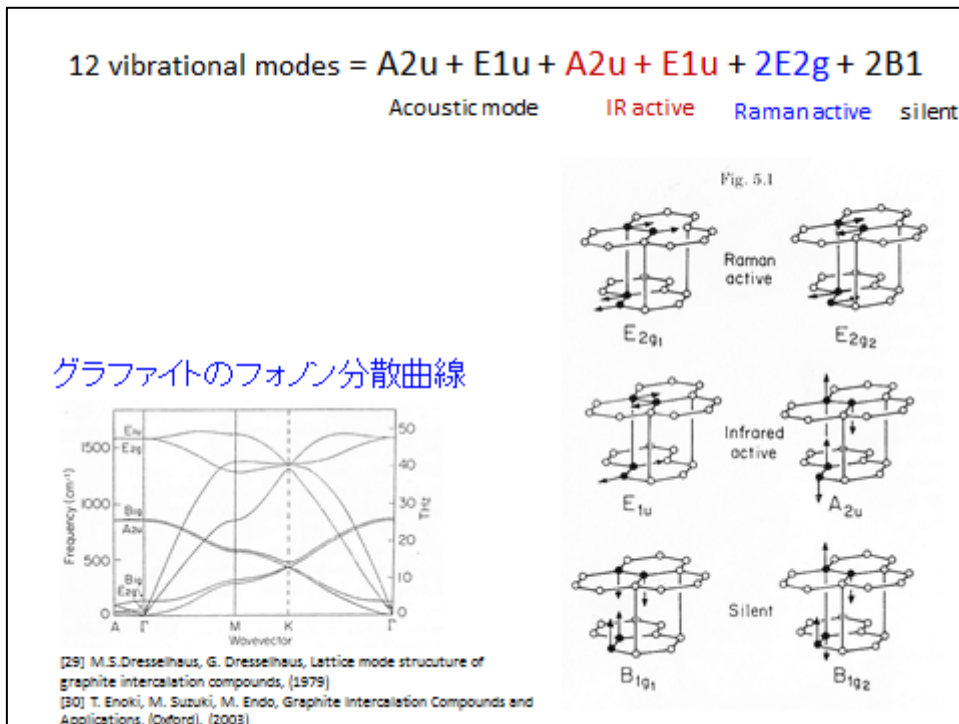
(2) グラファイト

グラファイト（黒鉛）にもダイヤモンドと同様、結晶型の異なる2相が存在するが、何も断りなくグラファイトと言った場合は下の図に示す六方晶のものを指す。図のように炭素の六角網面（グラフェン）が一層ごとに少しずつ重なった層状構造である。層間の距離は約 3.35 \AA であり、面内の炭素-炭素間の距離は約 1.42 \AA になる。ダイヤモンドを除く多くの炭素材料においては、このグラファイトの構造との相関を考えることが多く、これらの数字はひとつの基準となる。

X線回折図形は下の図に、結晶構造からの計算から描いたものを示している。通常の試料では、層状構造であることを反映して配向していることが多く 001 が強く観測されることが多い。また一般的に、そうした配向の影響を取り除くために粉末試料を乳鉢ですりつぶして測定することがよく行われるが、グラファイトの場合にはあまり有効でないばかりか、後述するもう一つの多型（菱面体晶グラファイト）への転移が起こる可能性がある。



振動モードは次の図に示すような規約表現の組み合わせとなる。群論の助けを借りるとラマン活性（一次のラマン）なのは2つの E_{2g} とわかる。この2つの E_{2g} のうちの低波数側のはレーリー光に近く、通常は観測されない。もう一つの E_{2g} は図に示すように六角網面内のずれモードであり、別の見方をすれば、C-Cのストレッチングモードともいえる。この E_{2g} はGバンドと呼ばれ、 1600 cm^{-1} 付近に観測される[29, 30]。このGバンド以外に 1300 cm^{-1} 付近にDバンドと呼ばれるピークが観測されるが、その詳細については、理解できる限りのことをナノチューブの項に記した[31]。



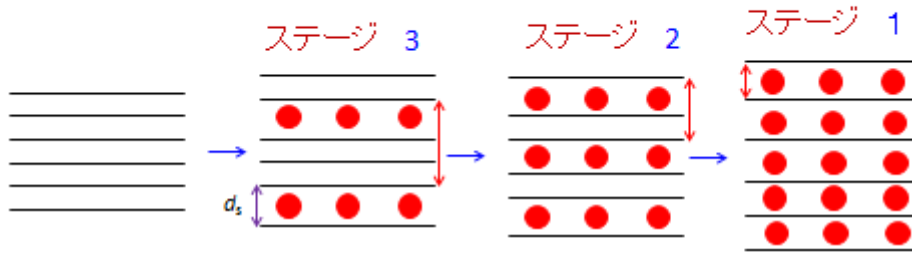
グラファイトのフォノン分散曲線

グラファイトは層状構造を有するが、その層間にさまざまな原子、分子を取り込むことができる。これらの化合物は黒鉛層間化合物（GIC）と呼ばれ、多くの研究が行われている。黒鉛は層状構造であるので電気伝導性は層間と面内では大きく異なる（面内で 2.5×10^6 S/m, 層間は 8.3×10^2 S/m）。層間にゲスト分子を取り込むとこの電気伝導性は大きく変化する。面白いことにドナー型のアリカリ金属を導入しても、アクセプター型の AsF_5 などを導入しても電気伝導性は上がる。前者は電子キャリア、後者はホールドーピングに対応する。 AsF_5 との層間化合物は面内の電気伝導度が約 20 倍も増加し銅に匹敵する（ AsF_5 -GIC: 47×10^6 S/m, 銅: 59.8×10^6 S/m）。また、アリカリ金属ドーピングの場合は C 軸方向の電気伝導度も 2 ケタ上昇する[32]。

GIC の構造はユニークなステージ構造をとるものが多い。すべての層にゲスト分子が入ったものをステージ 1、1 層おきに入ったものをステージ 2 などと順に呼ぶ。一見するとステージ 3 からステージ 2 への進行は無理があるように思うが、視野を広く持ち、大きく広がった黒鉛の層の一部がステージ 3、一部がステージ 2 になっているようなものを想像すると、いちいちゲスト分子を抜くことなく、ステージングが進行していくことを説明できる。ステージングの進行はグラファイトの 002 回折線の位置をモニターしていくことで確認できる。

アリカリ金属 GIC では、グラフェンシートのスタッキングはもともとの ABAB ではなくて AAA となっている。アリカリ金属が上下の 6 員環の真ん中に鎮座するような形になっている。

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

グラファイトの多形についてはすでに述べたが、グラフェンシートの積み重ね方が通常のは ABAB となっているが、ABCABC というスタッキングになっているものも存在し、菱面体晶グラファイトと呼ばれる。

菱面体晶グラファイト

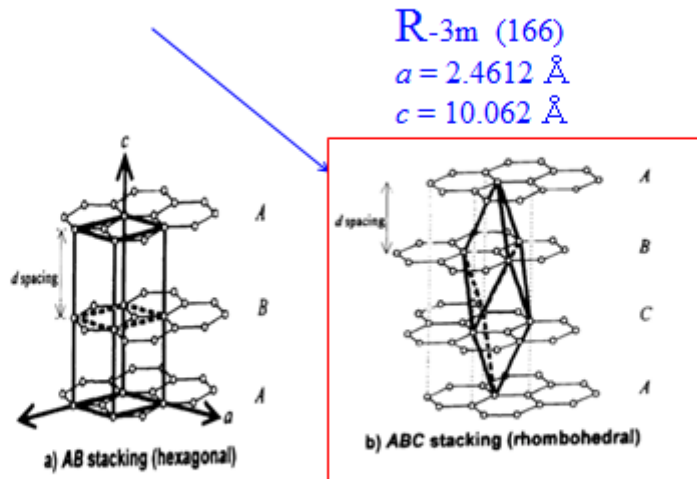
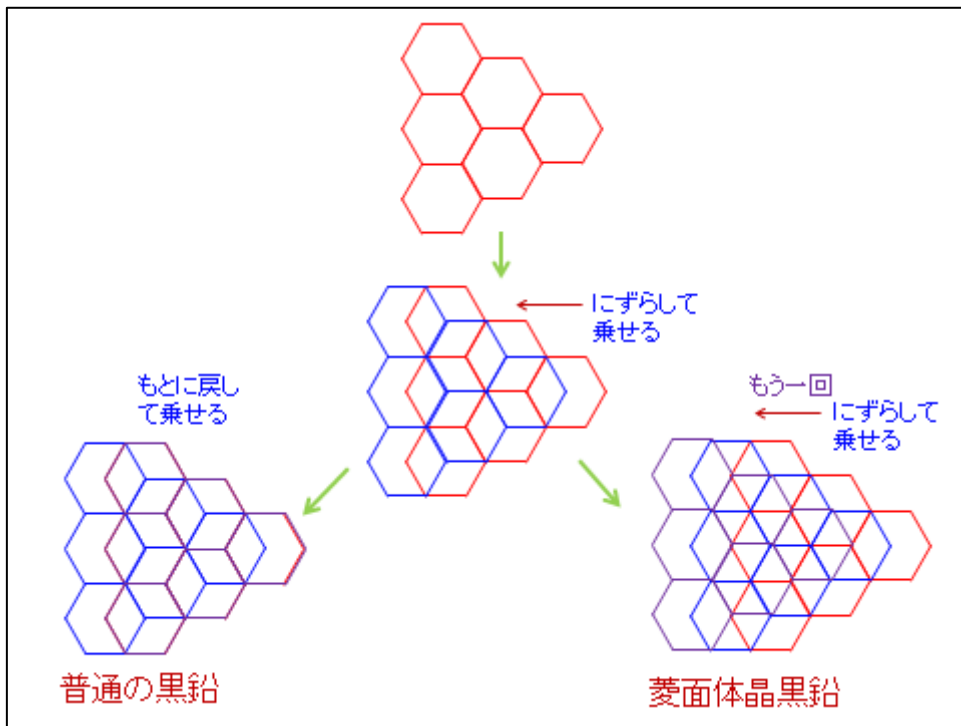


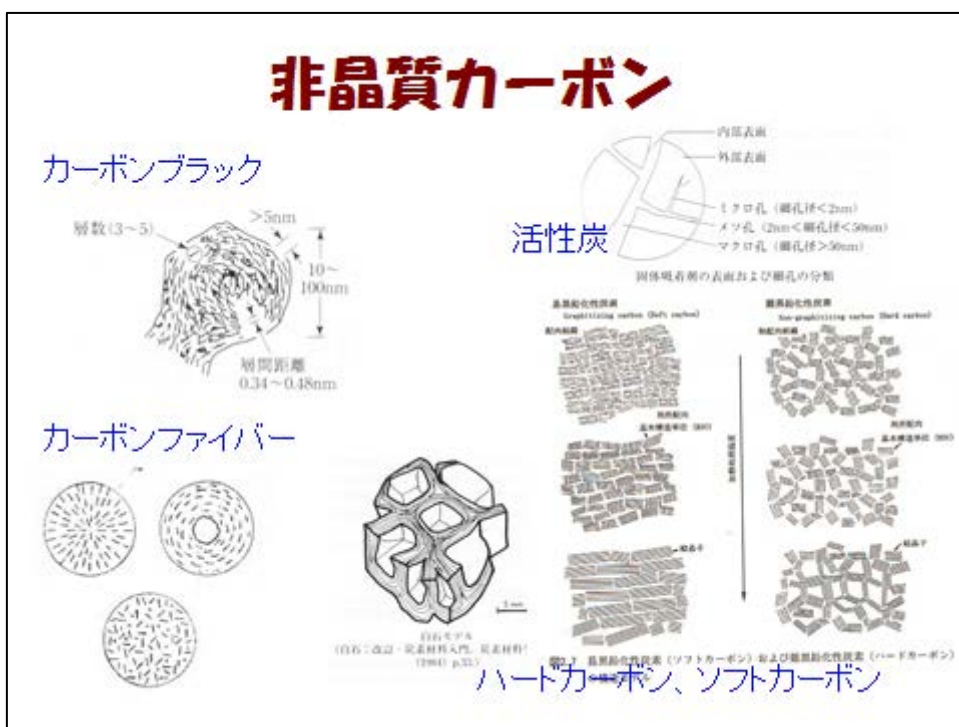
Fig.5 graphite structure of a) AB stacking (hexagonal) and b) ABC stacking (rhombohedral)



4. 非晶質カーボン

(1) はじめに

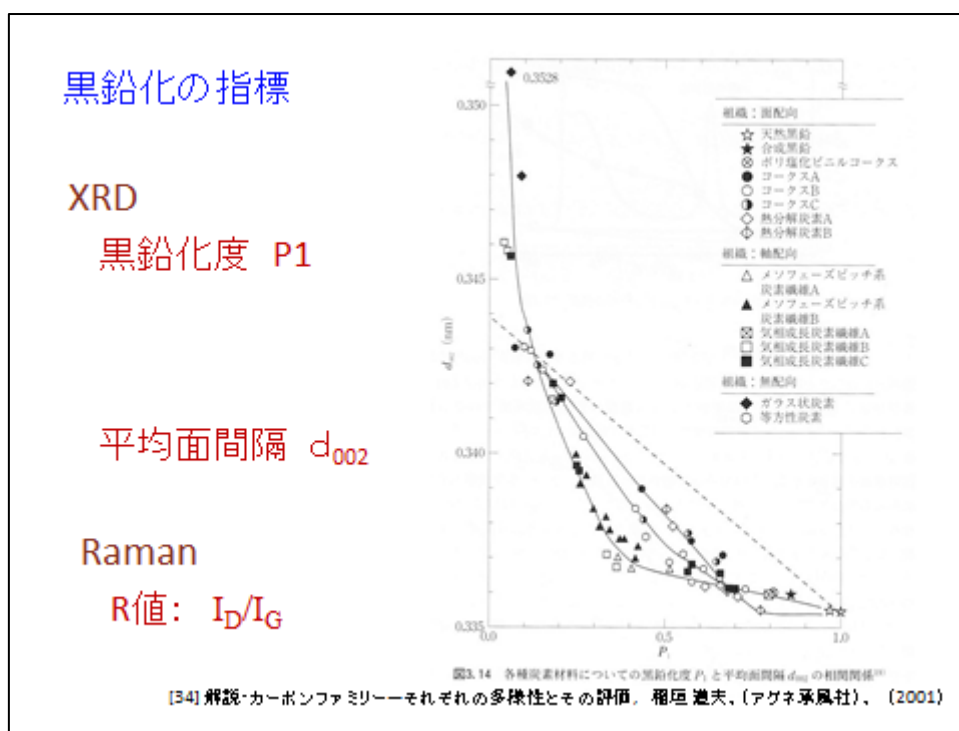
有用なカーボン材料の多くは実はこの非晶質カーボンに分類される。ただし、非晶質というとSiO₂ガラスのような本当にランダムな原子配置を想像するかもしれないが、炭素材料ではそういったものはそんなに多くはなく、微視的には黒鉛類似の構造を持っていたりする。ただ、そういった微結晶がランダムにネットワークしていて、全体として非晶質となる。



そのような非晶質カーボンでは完全に原子位置を規定することは困難であるので、どうしても構造情報はあいまいになる。一方で、最初に記したように、多くのカーボン材料が非晶質であり、非常に有用な材料も多い。そのような有用な材料の機能発現メカニズムが必ずしもすっきりと語られないのは、構造が理解し難いことが大きな原因と思われる。何とか構造情報を得ようと、多くの試みがなされてきた。ここではそうした試みのいくつかを紹介したい。

非晶質カーボンの多くは先に記した通り、基本的に黒鉛類似の構造を微視的には有することが多い。どの程度黒鉛と似ているか、を評価するため、いくつかの指標が提案されている。もっとも厳密な意味で黒鉛化の指標となるのは黒鉛化度 **P1** だとされている（しかし、私にはこのことに言及できるだけの学習量がない）。黒鉛化度 **P1** はどのくらい隣り合うグラフェンシートが黒鉛の並びかたと近いかという指標である。黒鉛ではちょうど面内の C-C 距離分だけずれて上下に重なっている。具体的にどうやってこの **P1**

を実験的に算出するかということこれは大変である[33]。XRD の低角側の回折線のプロファイルをかなり厳密に解析することが求められる。ここでは、あまりにも煩雑なのと、本当にそのような評価が可能なのかという私の未知の世界に対する恐怖のために、評価手順には触れない。いまでこそ、高精度の回折実験が比較的容易に行われるようになったので、こうした解析も可能かもしれないが、この評価はずっと前から行われている。回折強度についてデジタルデータを得ることも難しい時代だったと思われるのだが、と感心するばかりである。さて、もう少し簡単な黒鉛化の指標は 002 回折線から求められる面間隔である。こちらは、かなり理解しやすい。黒鉛では d_{002} は 3.35 \AA であり、層構造が乱れるとこの値から離れて大きくなる。しかし、いろいろな炭素材料で先ほどの黒鉛化度 P_1 と d_{002} の関係を見たものが次の図であるが、必ずしもその相関は簡単ではない。もちろん、大まかな方向は一致するのだが、1対1対応とはとても言えないので、もし、黒鉛化度 P_1 が正しいとするならば、 d_{002} は指標として使えないということになる[34]。



もう一つ、ラマンスペクトルから評価することもよく行われた。何度か説明したように 1300 cm^{-1} の D バンドは欠陥に起因するバンドであるのでそれが小さいほど黒鉛化度が高いというものであるが、これも、ある程度は良いのだろうが、図に示した R 値をもってして、こちらのほうがより黒鉛化しているなどとするのは、躊躇すべきところであろう。現時点での私の結論は、こうした指標で評価するのは、かなり気を付けて慎重になるべきだ、というものである。まったく無意味とは思わないが、こんな指標に振り回されないことである。

黒鉛化度 P1

$$P_{2\theta}(hk) = \frac{KmF^2(1 + \cos^2 2\theta)}{4 \sin \theta (\sin^2 \theta - \sin^2 \theta_0)^{3/2}} \sum_{n=-\infty}^{\infty} A_n(hk) \cos 2\pi n h_3$$

$$h_3 = \frac{(\sin^2 \theta - \sin^2 \theta_0)^{3/2} 2d_{002}}{\lambda}$$

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

$$A_n(hk) = \langle \exp 2\pi i (Xnh + Ynk) \rangle$$

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

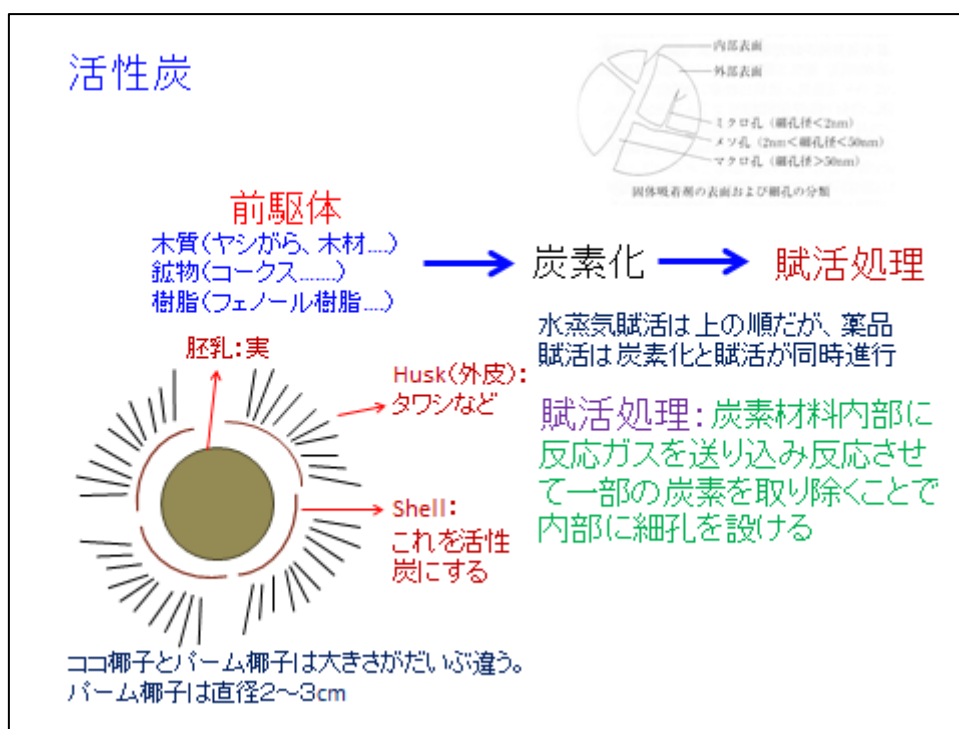
$$A_n(hk) = P_n^0 + (P_n^+ + P_n^-) \cos 2\pi \left(\frac{2}{3} h + \frac{1}{3} k \right)$$

隣接する網面が黒鉛的配列にある確率P1は

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

(2) 活性炭

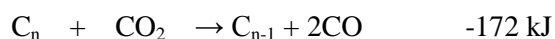
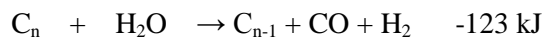
非常によく耳にする炭素材料であるが、いざ活性炭とは何かと問われて即答できる人はそうはいないのではないだろうか。まして活性炭の構造はどうなっているかについて何かしら情報をもっているという人はどのくらいいるものだろうか。かくいう私もうまく答えられない。こういう時は、炭素材料学会の「カーボン用語辞典」か学会誌の論文をJステージで探するのが定石である（と宣伝）。「カーボン用語辞典」で活性炭を引くと『細孔を有する多孔性の炭素物質で大きな比表面積と吸着能を持つ物質をいう』と書いてある。うーん、と思わず唸ってしまう。何とも奥行きのある深い表現である。「活性」という言葉にあらわには関係がなさそうである。もう少し別の表現はないかな、と上で書いたもう一つの方法で探してみると、2008年の炭素材料学会誌の連載講座に私と同じ質問が載っていた。活性炭はどういうものかとの問いに「炭を原料として高温で水蒸気などを用いて賦活を行い、微細孔を増やし炭に比べて5~10倍も吸着性能を上げているものです」との解答があった[35]。結論として、比表面積の大きな炭素材料はすべて活性炭と呼んでよい、と受け取ってしまったがはたしてこれでよいのだろうかとの疑問は残る。



さて、活性炭の定義があいまいなまま、進むことにためらいはあるものの、工業的製法に話を転じよう。先ほどすでに出てきたが、炭素材料に細孔をつくる処理のことを賦活処理という。工業的にはこの賦活処理として大きくはガス賦活法と薬品賦活法の二つ

がある[36]。

ガス賦活は有機性材料をいったん炭化処理したのちに行われる処理であり、水蒸気や二酸化炭素が用いられている。

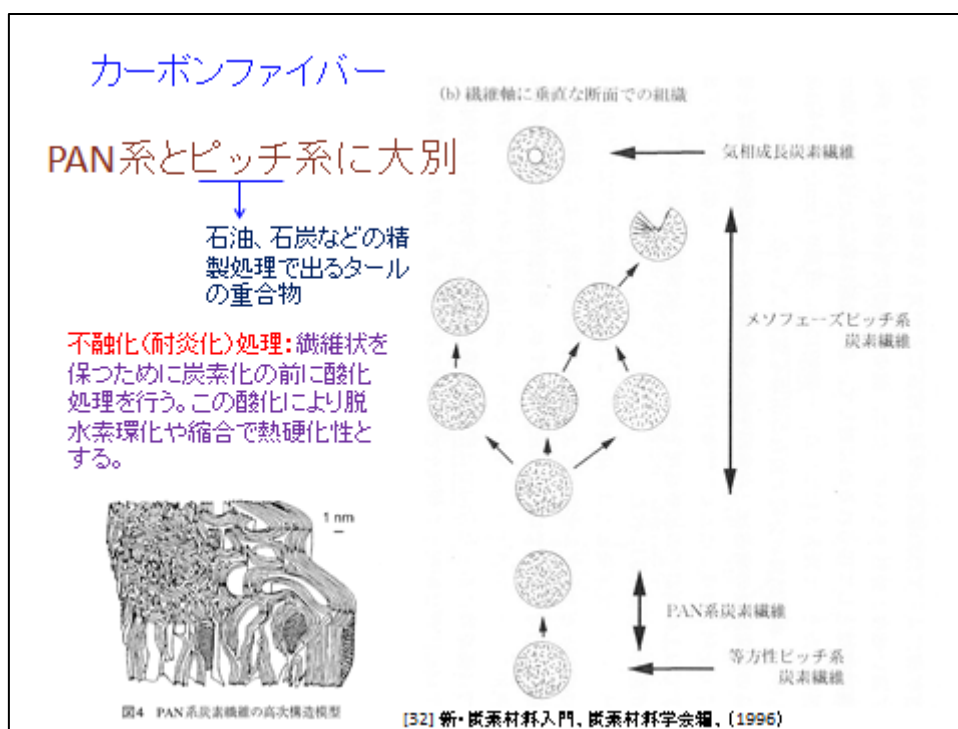


上の反応のように骨格の炭素が賦活処理により奪われることにより細孔が生成する[37]。

薬品賦活では工業的には木質材料のような有機性材料に塩化亜鉛やリン酸などを添加して熱処理する。この手法では炭化と賦活が同時進行する。薬品賦活の熱処理温度はガス賦活に比べて一般に低い。また、石炭や石油コークスに対しては水酸化カリウムや水酸化ナトリウムが用いられることがあり、これをアルカリ賦活と呼んでいる。

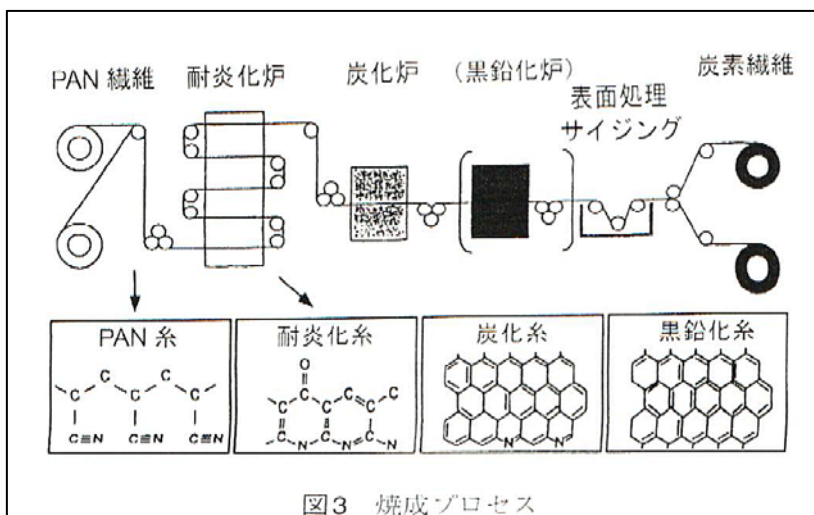
(3) カーボンファイバー

カーボンファイバーはやはり古くから知られた材料であり、エジソンの白熱電球のフィラメントも竹の繊維の炭化物であるからカーボンファイバーと理解されるようだ。工業化は 1959 年にレーヨン为原料として米国で始まったそうである。現在は工業的に製造されている炭素繊維の原料としてはほとんどがポリアクリロニトリル (PAN) か石炭・石油ピッチ (石炭や石油の精製時に得られる液状タールなどを熱処理して重合したものの総称) のようである。原料をあらわに示すような PAN 系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維というような言い方がされる[38, 39]。少し前の炭素材料学会誌によると年間、PAN 系炭素繊維が約 35000 トン、ピッチ系が約 2000 トン製造されている、と記載されているが、おそらく航空機などでの需要が急速に伸びた現時点ではもう少し大きな市場になっているのではないかと予測される[40]。



なぜ出発物質は PAN あるいはピッチなのか、ということが気になるがまずは両者の違いを見ていくことにする。図をみて気づくことは、ピッチ系は等方性のものもあるものの多くはチューブ軸方向に配向した構造をもっていることである。つまり、おおざっぱな言い方をすればピッチ系は PAN 系よりも高い配向度をもち黒鉛化性も高い。しかし、気をつけなければいけないのはあくまで黒鉛化性が高いだけで、生成物のファイバーの黒鉛化度が高いか低いかは別問題である。何を言っているかというと同じ PAN 系ファイバーでも処理温度によって黒鉛化度は全く異なるので注意が必要である。また、容易に推測されることであるが、黒鉛化度が異なれば、性質も大きく異なる。つまり、

処理温度によって同じ PAN 系ファイバーでも性質が異なる。処理温度が高くなり黒鉛化が進行すると強度は落ち、逆に弾性率は上昇する。PAN 系において最終処理温度が 2000℃以上のものは高弾性率炭素繊維としてそれ以下のものは高強度炭素繊維として製品化されているようである。黒鉛化が進行したものを黒鉛繊維と呼ぶこともあるようである。さて、先に述べたこととも関連するが一般論としてピッチ系のほうが黒鉛化度が高く、導電性も高いことから、電池の導電補助剤のような用途にはピッチ系ファイバーが利用される。



次に製造工程を見ていくことにする。PAN は熱可塑性（ピッチも？）であるので、加熱した際にドロドロにならないような仕掛けが必要である。これには不融化（耐炭化）処理と呼ばれる過程で対応する。これは酸化処理であり、酸素を導入することで炭素の環化を促進させることで単糸間接着などを防いでいる。この不融化処理は工業的には空気雰囲気下 200～300℃での熱処理によって行われる。この後は不活性雰囲気下での加熱処理により炭化、黒鉛化が進められる。この後、表面処理が施されたのち一般的にはサイジング処理が行われる。表面処理には様々な手法が用いられるが一般的には電解質溶液中での電解酸化が行われることが多い。サイジング剤はエマルジョンとして炭素繊維表面に塗布される。複合材料として使用する際の樹脂との親和性がこの処理で高められる。

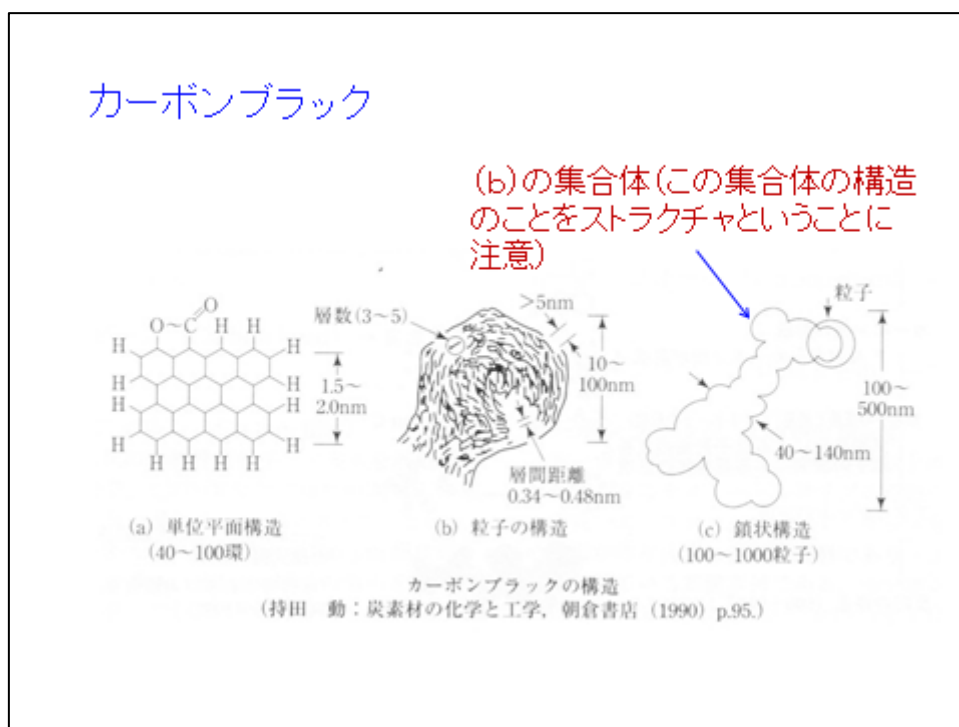
PAN 系とピッチ系の違いなどをみてきたが、そもそもなぜ数ある中でアクリロニトリルが出発材として選択されたのかについて記述していない。これについて、少し（ほんの少しの時間）調べたが、明確な理由を発見できなかった。工業的に生き残ったのはもちろんコストとハンドリングのしやすさなのであろうが（実際にレーヨン为原料とする炭素繊維が工業化されており、フェノール樹脂、リグニンなどのさまざまな物質が前駆体として開発が行われた）、もう少し考えたい。炭素繊維にするためには当然のことながら繊維形状が維持されなければならない。そのためには炭素六員環がうまく直線的につながっている必要がある。有機分子の場合には水素などが入るので環状になってい

なくてもファイバーの形状をとれるが、「炭素」にする場合にはそうはいかず、 sp か sp^2 か sp^3 炭素のどれかでなくてはならない。もし sp 炭素でいわゆるカルビンのようなものが本当に存在するならば、これでファイバーができてよいと思うが現時点では考えにくい。 sp^3 炭素では 3 次元的なネットワークとなりファイバー形状は期待できない（しかし、最近ダイヤモンドファイバーが合成できているそうであるからまったくできないわけではない）。すると sp^2 ネットワークとなり 6 員環のファイバーということになる。ポリマーのファイバーからいかに形状を保ったまま炭素 6 員環を形成するかが、おそらくはポイントなのではないかと思う。不融化处理はその第一歩として理解できる。ではなぜアクリロニトリルかという点が次の問題であるが、PAN 系ポリマーにおいてアクリロニトリル比率が高いほど炭素繊維としての物性が良いことが分かっている。これについて明確な理由を議論している文献をみつけることができず推測になるが、窒素が入ることで平面性が担保され炭素 6 員環の平面ネットワークが維持されやすいためではないかと思われる[41]。この平面ネットワークの維持という観点からは延伸をかけながらの熱処理も同じような意味合いではないかと思われる。

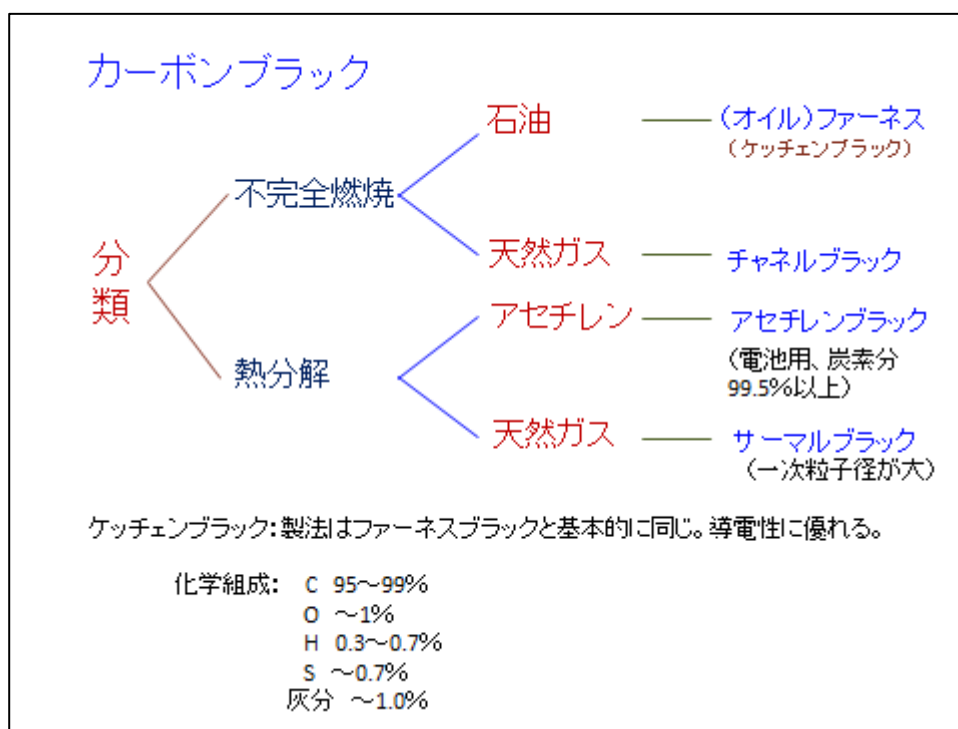
(4) カーボンブラック

活性炭と並んで市場規模の大きい炭素材料にカーボンブラックがある[42]。しかし、このカーボンブラックもまた構造のつかみにくい材料である。カーボンブラックとは何か?という問いかけには「すす」のことであると答えるのが良い逃げ方のように思う。「すす」を何からどのようにして作るかによってさまざまな名称がつけられている。また、カーボンブラックとして製品化された「すす」はわりときちんとふるい分けされたものであり、単なる「すす」とはこのあたりが異なっている。

どういう構造か?という質問はこの場合注意が必要である。構造と言った時に結晶構造のように原子の配列を思い浮かべる方が多いと思う。この結晶構造は **crystal structure** と表記され、単に **structure** という言葉が使われてもふつうは結晶構造のことだと理解される。しかし、カーボンブラックの世界でストラクチャという言葉は全く別の意味で、図に示したように二次粒子の構造のことを指すので注意が必要である。学会でストラクチャという言葉が飛び交っているが何を議論しているのか全く分からない状況になったことがあるが(恐ろしいことに座長だった)よそ者にはまったく見当もつかないテクニカルタームが存在することをその時に知った。いわゆる「構造」のほうは無定形炭素で一次粒子の大きさは、カーボンブラックの種類によって異なっている。ただし、カーボンファイバーと同様に処理温度を高くすると黒鉛化度は高まる。このような処理をしたカーボンブラックを黒鉛化ブラックという。



カーボンブラックの用途はインキの原料やゴムなどへの添加剤、導電補助剤など多様であり（需要は約 600 万トンで 9 割がゴム用）、用途に応じて一次粒子の形状や炭素の含有率を使い分けているという感じである。非常に多くの名称がつかわれているが大きく分類すると次のようになる。

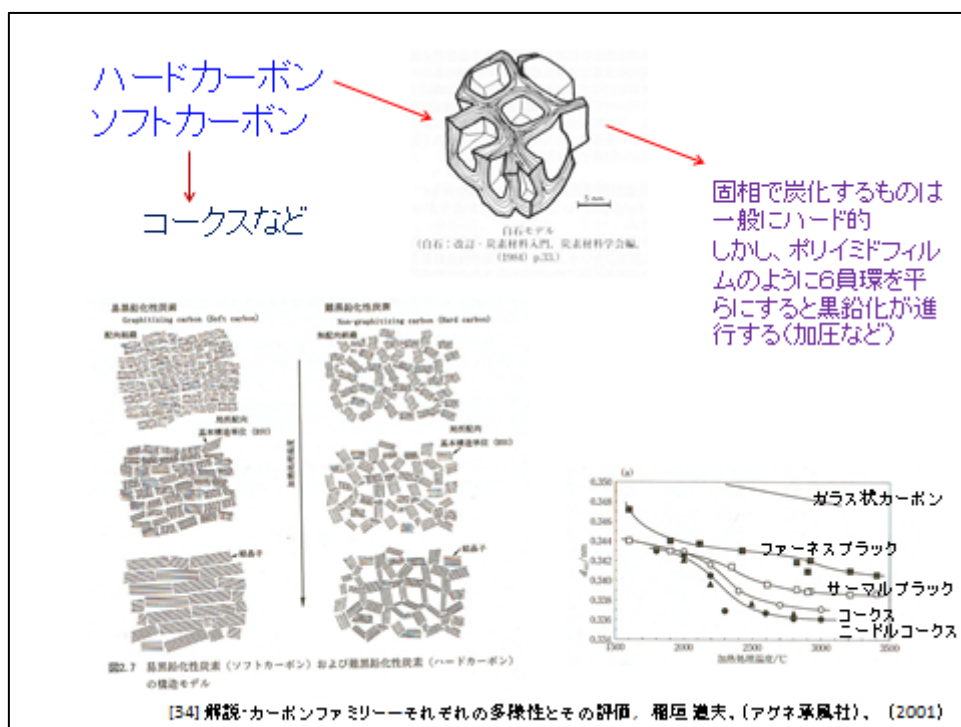


一番上のオイルファーネスブラックが最も大量に生産されゴムの補強材などに利用されている。原油から石油などを精製除去した残りかすのようなものを原料としている。このオイルファーネスブラックと原理的には同様の手法で合成されながら、反応条件を制御することにより非常に比表面積が高く、粒子径が小さく、導電性に富み、ストラクチャーが直線的に発達したケッチェンブラックが生成される[43]。このケッチェンブラックは他のカーボンブラックに比べ少量で複合体の体積抵抗を引き下げることができ、電池の導電補助剤などに利用される。構造的な特徴から非常に効率よく導電パスが形成されるためである。

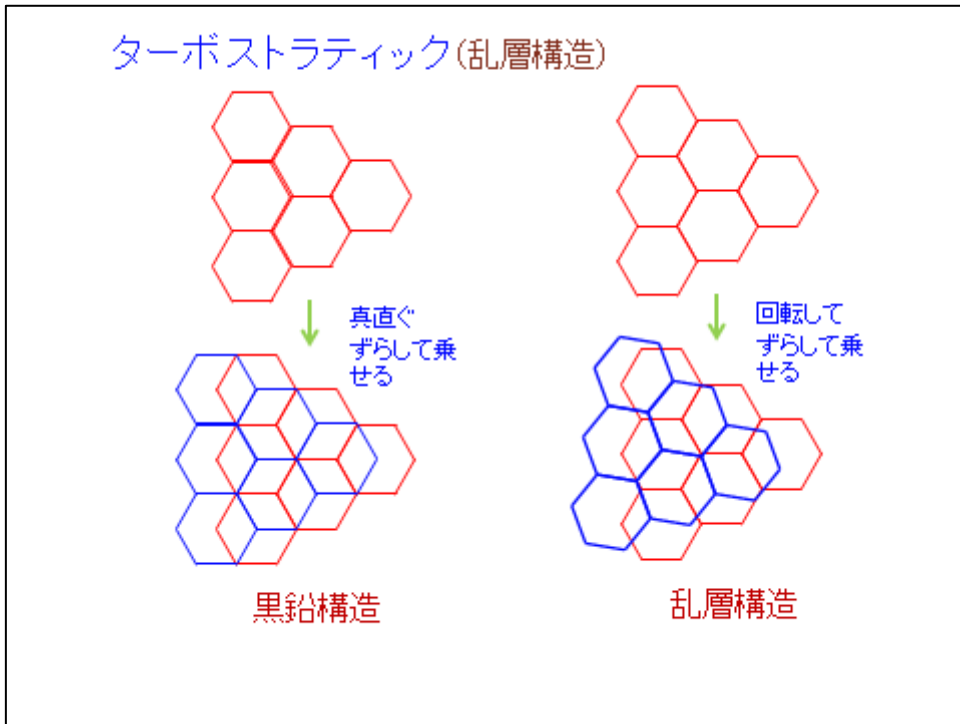
チャンネルブラックは粒子が微細で粒度分布も小さいのが特徴で、高級顔料などに利用される。天然ガスを小さな拡散炎で燃焼させ、その炎をチャンネル鋼に接触させ急冷して析出させる。アセチレンブラックはアセチレンを原料に作られ生成物の炭素分は 99.5% 以上の高いものになる[44]。このため導電性に優れ、電池の導電補助剤などに利用される。国内では電気化学工業のみで製造販売されている。サーマルブラックは工業的に製造されるカーボンブラックの中では最大の平均粒子径をもつ。粒子の凝集が見られない点が他のカーボンブラックとの大きな違いである。天然ガスを原料としており、不純物が少ないことからゴム補強材に利用される。

(5) ハードカーボン、ソフトカーボン

まず最初に断らないといけないことは、このハードカーボン、ソフトカーボンという言葉は物質を表すものではないということである。炭素材料を高温処理していったときに黒鉛になりやすいものをソフトカーボン、黒鉛化の進行が遅いものをソフトカーボンと分類するものです。したがって、処理温度の高いハードカーボンのほうが処理温度の低いソフトカーボンより黒鉛化度が高いというようなことは十分にあるので、気を付けなければいけない。



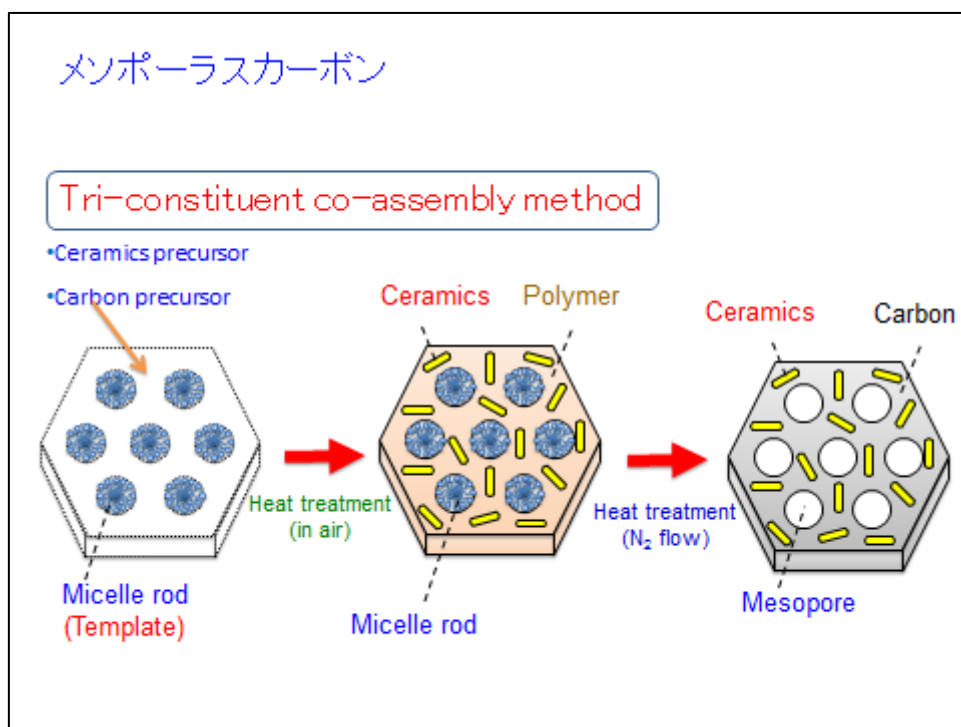
図に示したように、炭素6角網面が平面的に成長しやすいものは最終的に黒鉛類似の構造をとりやすくソフト的である。これに対して3次的に網面の積層が起こったものはこれを修復するのが困難でハード的となる。つまり、最初の黒鉛の種のようなものがどのように生成するかが大きなカギとなる。例えば、一般に固相で炭化するものはハード的であり多くの熱硬化性樹脂はハードカーボンに分類される。しかし、ある種の高分子はフィルム状に成形したのち高温処理すると見事に黒鉛化が進行することが知られている。典型的なものはカプトン（ポリイミド）であり、このシートを熱処理したものはグラファイトシートなどと称され、販売されている。



黒鉛化の進行には様々な過程があるが、再終盤には上図に示すようなスタッキングが微調整されていく過程が重要になる。乱層構造の時は黒鉛構造の時に比べて層間距離が長くなっている。

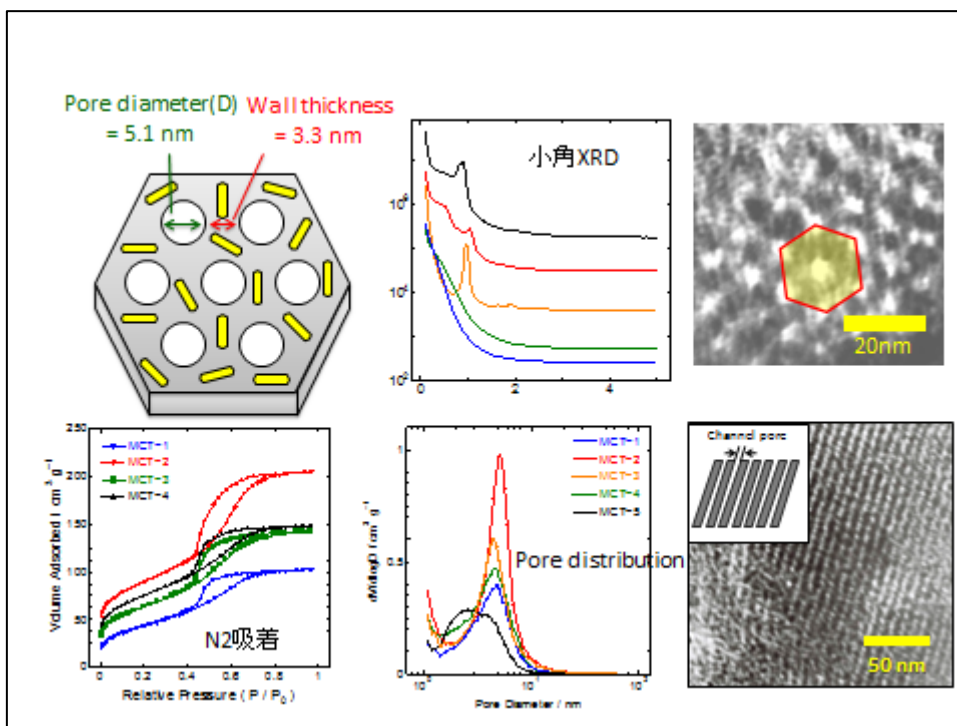
(6) メソポーラスカーボン

ここであつかうメソポーラスカーボンというのはナノメートルサイズの規則正しい細孔を有するカーボンのことである。私の意識としてはいわゆるメソポーラスシリカのカーボン版である。規則正しい細孔は多くの場合、鋳型を利用して作られる。メソポーラスシリカの場合には多くの場合界面活性剤ミセルを鋳型とすることが多いが、メソポーラスカーボンではそれ以外にメソポーラスシリカなど無機物も鋳型として利用できる。



メソポーラスカーボンは韓国のRyooらのグループがメソポーラスシリカを鋳型に用いて合成して一躍脚光を浴びた[45, 46]。Ryooらが合成したメソポーラスカーボンの細孔はきわめて規則性が高く、TEMにより美しい規則配列が確認されるだけでなく細孔配列の周期性に起因するX線回折が観測されるほど秩序だったものである。このメソポーラスシリカのレプリカ作成法は急速に普及し、さまざまな基礎、応用研究が進められている。しかし、この方法は一旦界面活性剤ミセルを鋳型にメソポーラスシリカを合成し、その合成したシリカを鋳型にするという2段階を経る必要がある。近年これを1段階ですませようという研究が相次いで発表され注目されている。阪大の西山ら[47]は界面活性剤ミセルを鋳型にし、その周囲に直接炭素源となるポリマーを組織化する方法を開発した。このポリマーと界面活性剤ミセルの複合体を加熱することで界面活性剤の除去

とポリマーの炭素化を行うことができる。この方法はさきのレプリカ作成法に比べると反応工程を大幅に少なくできる。また、レプリカ作成法でできるメソポーラスカーボンはメソポーラスシリカの細孔と骨格を入れ替えたような構造になるのに対し、西山らの手法ではメソポーラスシリカと同等な構造がカーボン骨格で実現できる。メソポーラスシリカはその細孔内に触媒機能を有する官能基を付与したりする試みが多数なされているが、シリカ骨格が絶縁体であるために触媒反応を電気化学的に制御したり、検知したりすることは困難である。導電性カーボンを骨格とするメソポーラスカーボンではこうしたことが可能となり、新たな展開が期待できる。なお、このように界面活性剤ミセルを鋳型にすような手法をソフトテンプレート法といい、さきのメソポーラスシリカのような固体を鋳型に用いる方法をハードテンプレート法という。一方、中国のZhaoらは西山らと同様に界面活性剤ミセルを鋳型とし、炭素源とシリカ源を同時に組織化した[48]。この方法で最終的に得られるのはミセル起源の規則正しい細孔を有し、骨格はシリカとカーボンの複合体から形成される新しい多孔質材料である。この方法の面白い点は生成した複合体を処理することにより、骨格構造に新たな細孔を設けながら単体材料を得られることにある。すなわち、生成した複合体を空气中で焼成することによりカーボンの除去が可能で穴あきシリカを骨格とするメソポーラスシリカが得られる。逆に複合体をフッ酸処理すれば、メソポーラスカーボンを得ることができる。この合成手法によりかなり自在にメソポーラスカーボンの細孔構造を操ることが可能で、目的に応じた構造をデザインすることができ、応用を考える上できわめて大きな前進である。



参考文献

- [1] 稲垣道夫「解説・カーボンファミリー」(アグネ承風社)
- [2] Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes: Their Properties and Applications
M. S. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, P. C. Eklund (Academic Press) (1996)
- [3] 「C₆₀・フラーレンの化学」(化学同人)
- [4] 三澤透「オリオン大星雲におけるフラーレン探査」(第41回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム)
- [5] The stabilization of fused-pentagon fullerene molecules, Y. Tan, S. Xie, R. Huang, L. Zheng, Nature Chemistry 1, 450 - 460 (2009)
- [6] コットン「群論の化学への応用」(丸善)
- [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)
- [8] Effects of pressure and stress on C₆₀ fullerite to 20 GPa, S. J. Duclos, K. Brister, R. C. Haddon, A. R. Kortan, F. A. Thiel, Nature 351, 380 - 382 (1991).
- [9] Rotational dynamics and orientational melting of C₆₀: A neutron scattering study, EUMANN D A, COPLEY J R D, KAMITAKAHARA W A, RUSH J J, CAPPELLETTI R L, COUSTEL N, FISCHER J E, MCCAULEY J P, SMITH A B III, CREEGAN K M, J Chem Phys 96, 8631-8633 (1992)
- [10] Soft X-ray absorption, UV photoemission, and VUV absorptionspectroscopic studies of fluorinated fullerenes, R. Mitsumoto, K. Seki, T. Araki, E. Ito, Y. Ouchi, Y. Achiba, K. Kikuchi, S. Yajima, S. Kawasaki, F. Okino, H. Touhara, H. Kurosaki, T. Sonoda, H. Kobayashi, J. of Electron Spectrosc. Relat. Phenomena, 78, 453-457, (1996)
- [11] Single crystal of C₆₀F_x and the x-ray structural analysis. F. Okino, S. Kawasaki, Y. Fukushima, M. Kimura, T. Nakajima, H. Touhara. Fullerene science & technology, 4, 873-885, (1996)
- [12] Discrete-variational X α calculations of C₆₀F_x with x=0, 36, and 48
S. Kawasaki, F. Okino, H. Touhara, Phys. Rev. B, 53(24), 16652-16655, (1996)
- [13] Crystal structures and phase transformations of the fluorinated fullerenes
S. Kawasaki, F. Okino, H. Touhara Mol. Cryst. and Liq. Cryst., 340, 629-633, (2000)
- [14] High temperature x-ray diffraction and TG-DTA measurements of pressure-polymerized fullerene S. Ohmori, S. Kawasaki, F. Okino, H. Touhara Trans. Mater. Res. Soc. Jpn, 25, 1049 - 1051, (2000)
- [15] C K-V x-ray emission spectra of fluorinated and pressure-polymerized fullerenes S. Kawasaki, S. Ohmori, F. Okino, H. Touhara, K. Yamada Trans. Mater. Res. Soc. Jpn, 25, 1007 - 1010, (2000)
- [16] 齋藤弥八, 坂東俊治, 「カーボンナノチューブの基礎」(コロナ社), 1998

- [17] 齋藤理一郎, 篠原久典、「カーボンナノチューブの基礎と応用」(培風館), 2004
- [18] M.S.Strano, C.A.Dyke, M.L.Usrey, P.W.Barone, M.J.Allen, H.Shan, C.Kittrell, R.H.Hange, J.M.Tour, R.E.Smalley, Electronic structure control of single-walled carbon nanotube functionalization, *Science*, 301, 1519-1522, (2003)
- [19] R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Physical properties of carbon nanotubes*, (Imperial College press), (1998)
- [20] Web site of prof. Maruyama (Tokyo Univ.)
- [21] 齋藤理一郎、「ナノカーボンの共鳴ラマン分光」、炭素、2002
- [22] Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers, A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth, and A. K. Geim, *Phys. Rev. Lett.*, 97, 187401, (2006)
- [23] Raman spectroscopy as a probe of graphene and carbon nanotubes, M.S Dresselhaus, G Dresselhaus and M Hofmann, *Phil. Trans. R. Soc. A* 2008 366, 231-236
- [24] F. P. Bundy, H. T. Hall, H. M. Strong, R. H. Wentorf, Man-made diamonds. *Nature*, 176, (1955) 51-55
- [25] H. P. Bovenkerk, F. P. Bundy, H. T. Hall, H. M. Strong, R. H. Wentorf, Preparation of diamond, *Nature* 184, 1959, 1094-1098
- [26] W. Saslow, T. K. Bergstresser, and Marvin I. Cohen, BAND STRUCTURE AND OPTICAL PROPERTIES OF DIAMOND, *Phys. Rev. Lett.*, 16, 354, (1966)
- [27] S. A. Solin AND A. K. Ramdas, Raman Spectrum of Diamond, *Phys. Rev.*, 8, 1687, (1970)
- [28] Hexagonal Diamond - A New form of Carbon, F. P. Bundy, J. S. Kasper, *J. Chem. Phys.*, 46, 3437, (1967)
- [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)
- [31] S. Reich, C. Thomsen, Raman spectroscopy of graphite, *Phil. Trans. R. Soc. Lond*, 362, 2271-2282, (2004)
- [32] 新・炭素材料入門、炭素材料学会編、(1996)
- [33] 黒鉛化度の評価、稲垣道夫、白石稔、中溝実、菱山幸宥、炭素、(1984)
- [34] 解説・カーボンファミリー—それぞれの多様性とその評価、稲垣道夫、(アグネ承風社)、(2001)
- [35] 活性炭の工業的製法と市場、青木宏之、池田功、桐山哲也、清田昌宏、炭素、(2008)
- [36] 活性炭、糸賀清、炭素、(1971)
- [37] 活性炭の製造方法、安部郁夫、炭素、(2006)

- [38] 炭素繊維、寺西春夫、炭素、(1971)
- [39] メソフェースピッチ系炭素繊維の構造、稲垣道夫、遠藤守信、A. Oberlin, 木村脩七、中溝実、菱山幸宥、藤巻洋人、炭素、(1979)
- [40] PAN 系炭素繊維、麻生宏実、間鍋徹、炭素、(2007)
- [41] 炭素材料の構造と機能の制御、大谷朝男、炭素、(1988)
- [42] カーボンブラックの製法と特性、新井啓哲、炭素、(2006)
- [43] 導電性カーボンブラック「ケッチェンブラック EC」の構造と特徴、炭素、(2006)
- [44] アセチレンブラックの製造方法、紛体特性ならびに用途、炭素、(2011)
- [45] R. Ryoo, S. H. Joo, S. Jun, *J. Phys. Chem. B*, 103, 7743 (1999).
- [46] S. H. Joo, S. J. Choi, I. Oh, J. Kwak, Z. Liu, O. Terasaki, R. Ryoo, *Nature*, 412, 169 (2001).
- [47] S. Tanaka, N. Nishiyama, Y. Egashira, K. Ueyama, *Chem. Commun.*, 2125 (2005).
- [48] R. Liu, Y. Shi, Y. Wan, Y. Meng, F. Zhang, D. Gu, Z. Chen, B. Tu, D. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 11652 (2006).