

素子材料基礎
第2講義
Oct. 26, 2011

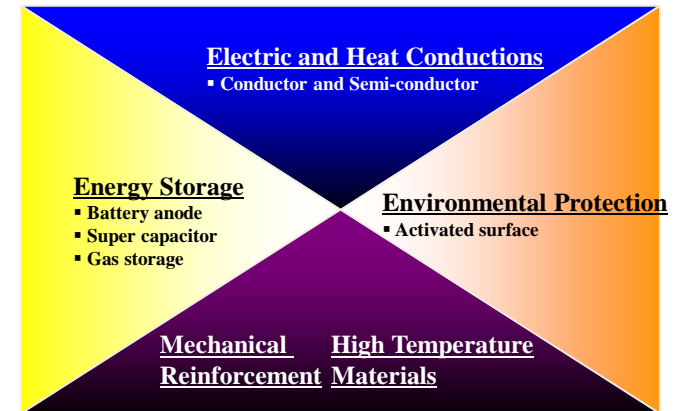
第4章 炭素物質の電子状態と 化学反応性

尹 聖昊

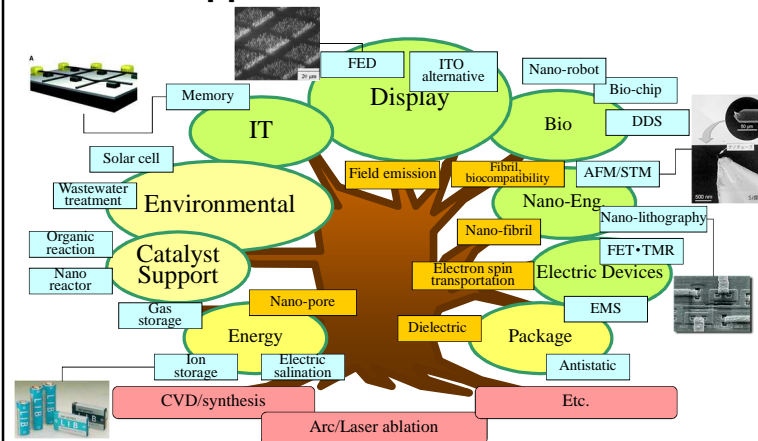
九州大学先導物質化学研究所

1

Characteristic Performances of Carbons



Applications of Carbons

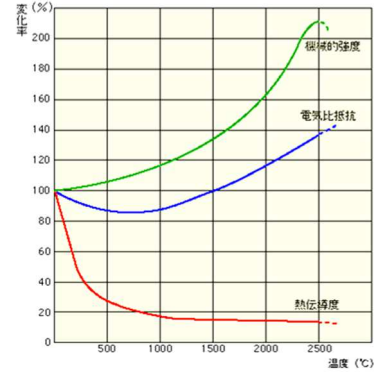


Characteristics of carbons

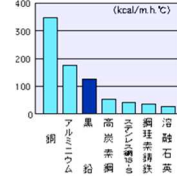
- Thermal stability
- High thermal and electric conductivities
SWNT, Diamond : 4000 W/mK, K-11
carbon fiber: 1100 W/mK
- Small heat expansion
- High thermal shock properties
- High chemical stability
- Abrasion and lubricant properties
- High mechanical properties

Thermal characteristics of carbons

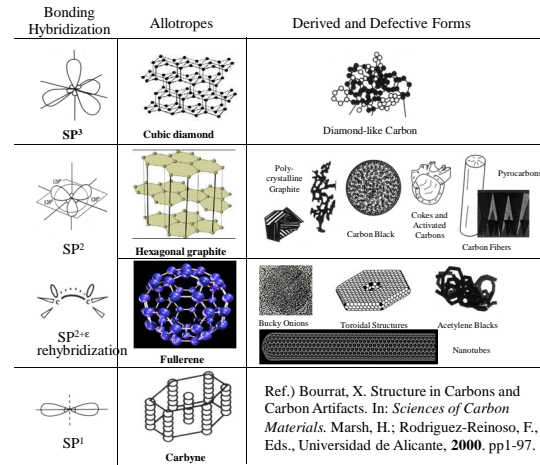
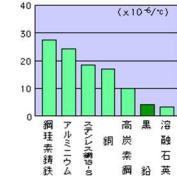
■ 黒鉛の温度依存性



■ 各種材料の熱伝導度



■ 各種材料の熱膨張係数



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 (ポリン, クムレン)
sp ²	3	グラファイト (六方晶, 菱面体晶) フラレーン (C ₆₀ , C ₇₀ , バックキチューブなど)
sp ³	4	ダイヤモンド (立方晶, 六方晶, 菱面体晶*) ダイヤモンド多形体 (6H, bc-8*など) ダイヤモンドドライカーボン (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⁶⁾

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 (x10 ⁻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

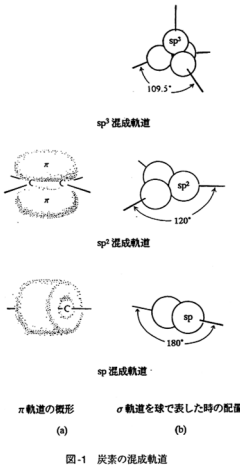


図-1 炭素の混成軌道

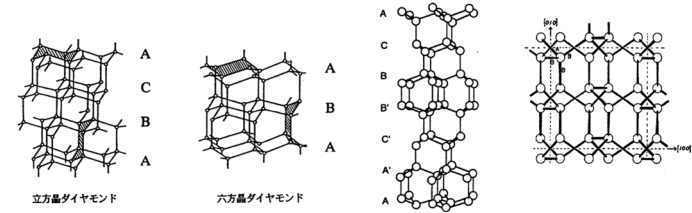
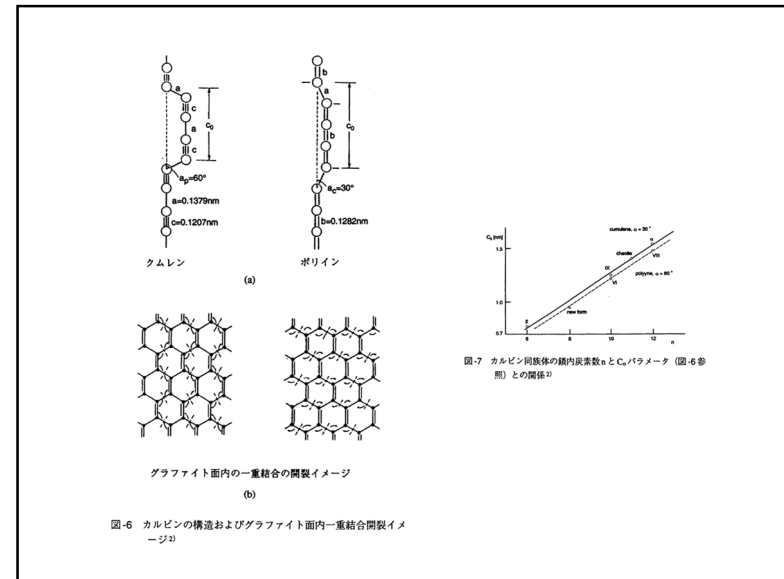
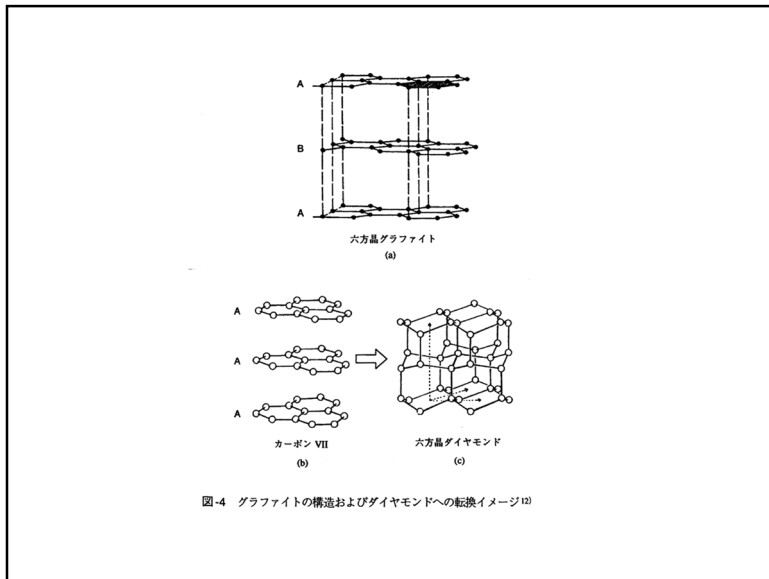
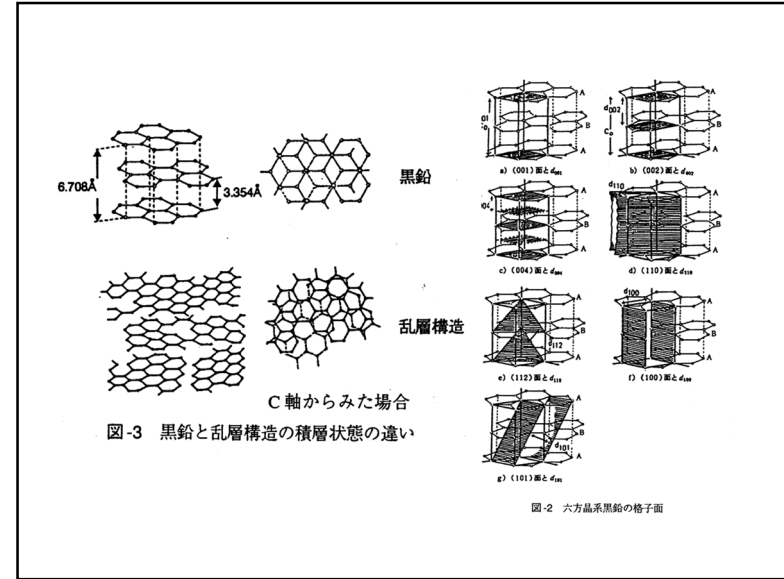
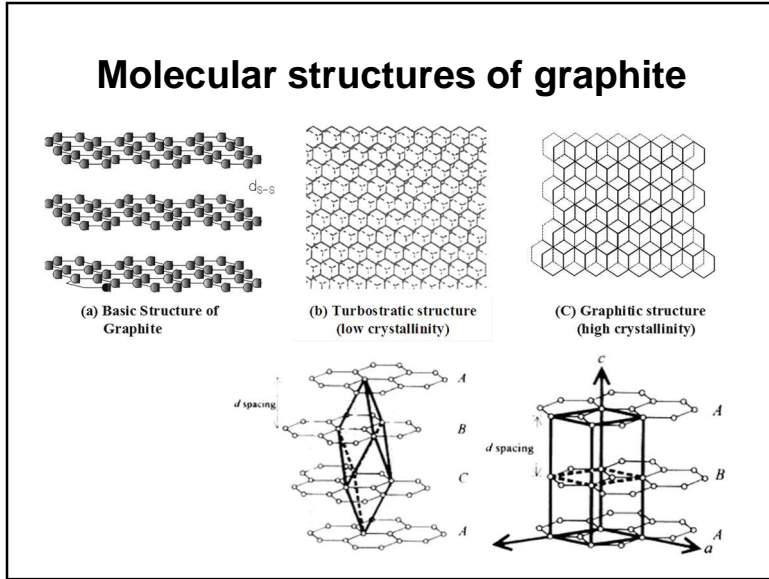
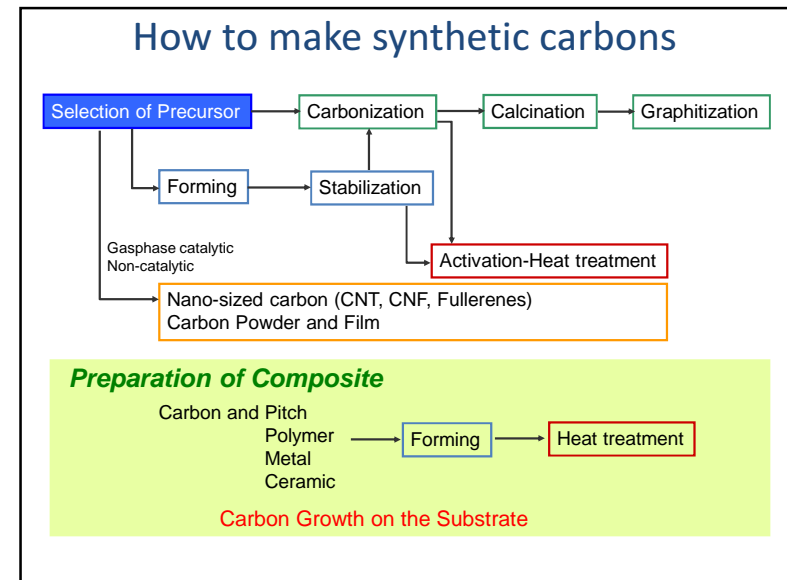
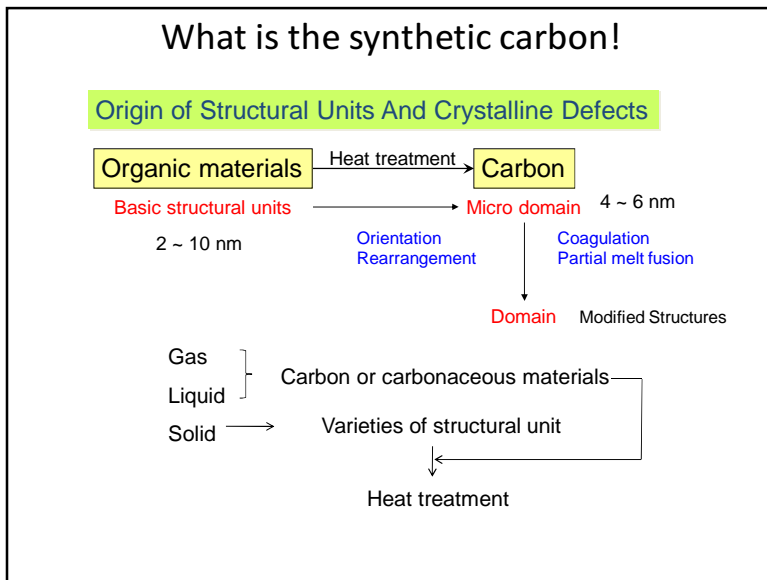
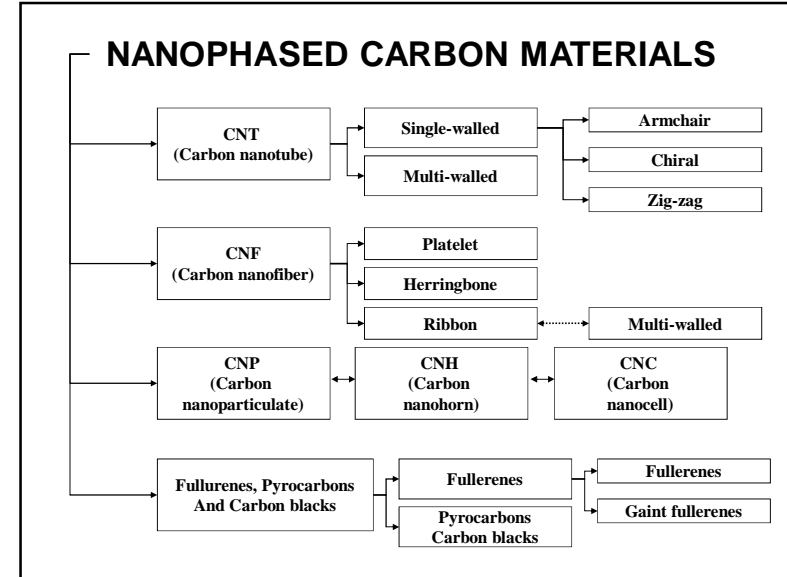
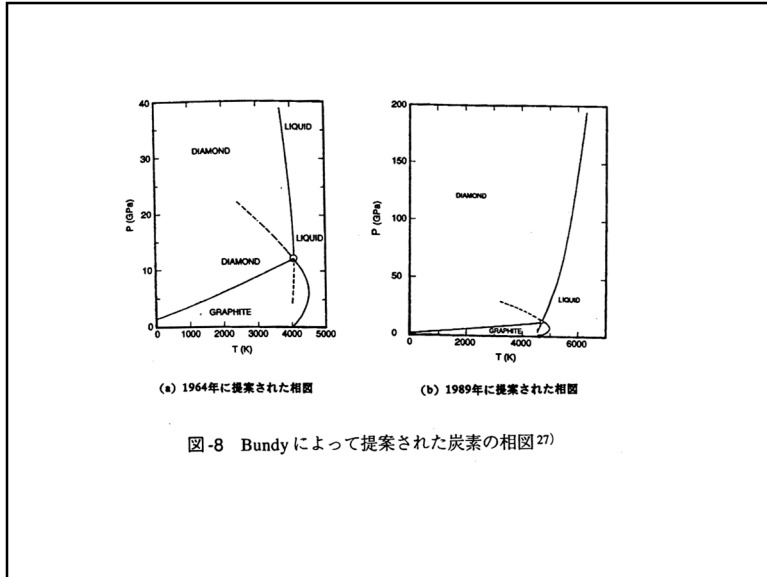
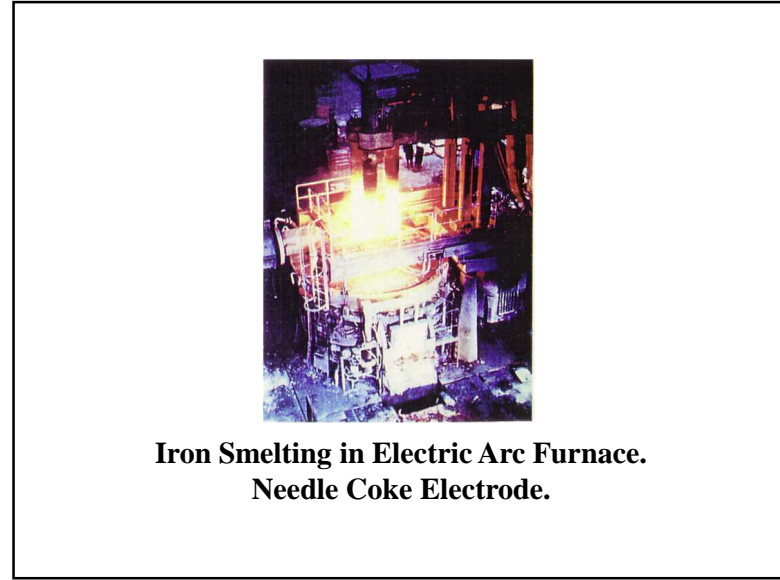
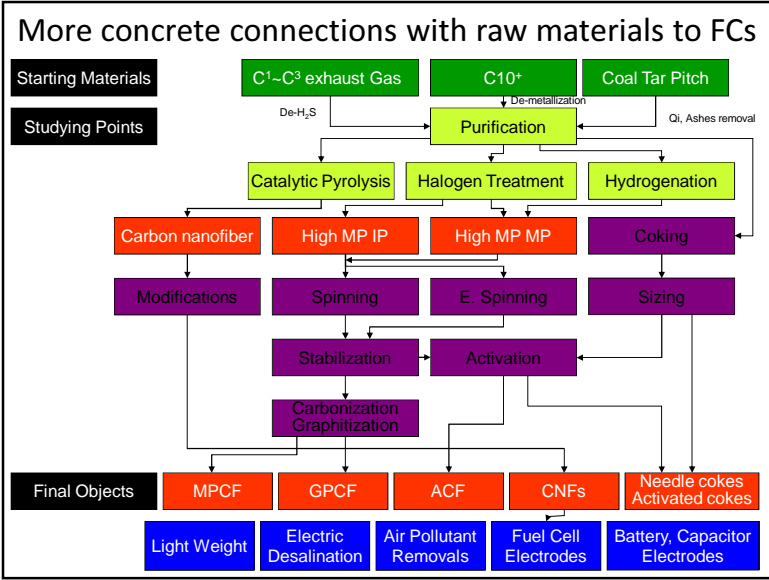


図-2 ダイヤモンドの構造³⁾

図-3 6H型およびbc-8型ダイヤモンド多形体の構造^{5), 8)}







ピッチ系活性炭素繊維

等方性
ピッチ

均糸

干渉化

活性化

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

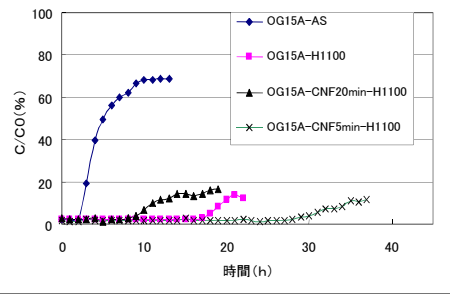
原因: ポア構造、大きさ、表面特性




- 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: DeSO_x性能画期的 向上
- 硝酸処理: 表面性質制御: Chloro-compounds 除去 能向上



Fig. 3 CNF-ACF複合体を利用したSO₂連続除去プロファイル



OG15A-H1100を利用した 硫酸回収型排煙脱硫装置は、パイロットテストを終え、2004年4月から実証Plant稼動 (九大ー三菱重エー大阪ガス)



OG15A-CNF5min-H1100を利用し、OG15A-H1100 よりさらに高い排煙脱硫性能を達成した。(完全脱硫: 28時間以上、定常脱硫率: 85%)

CNF-ACF 複合体 (OG15A-CNF5min-H1100) の開発によってプラント容積を1/2まで縮小可能


さらに高い脱硫率を目指している

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**

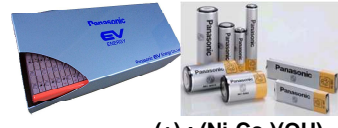
②Dry Battery



[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**

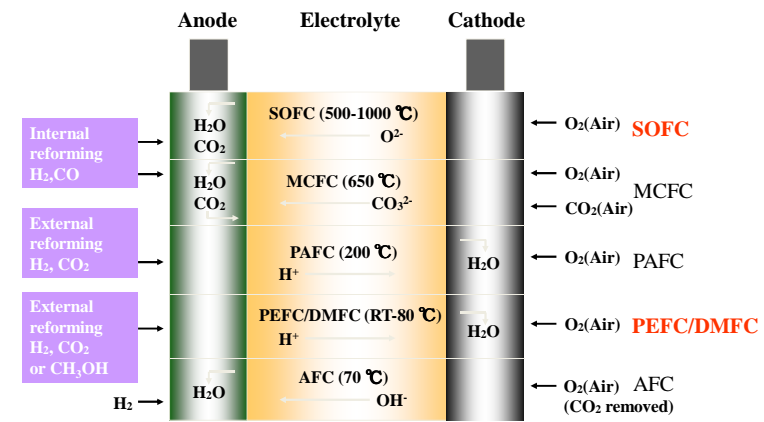
25/24

Small fuel cells

DMFC for portable and mobile applications



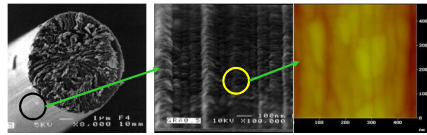
Fuel cells: Types



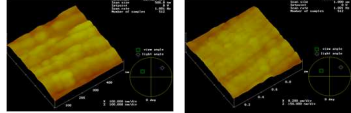
ピッチ系高性能炭素繊維



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

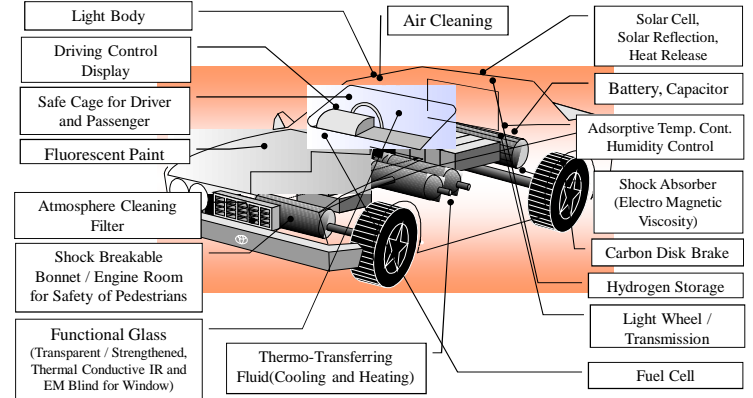


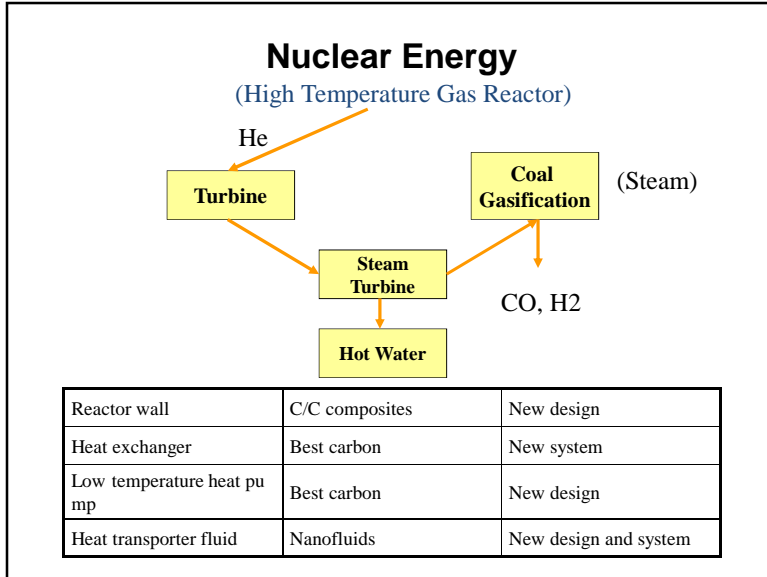
Pleat構造 > 均一・縮小 > 圧縮強度向



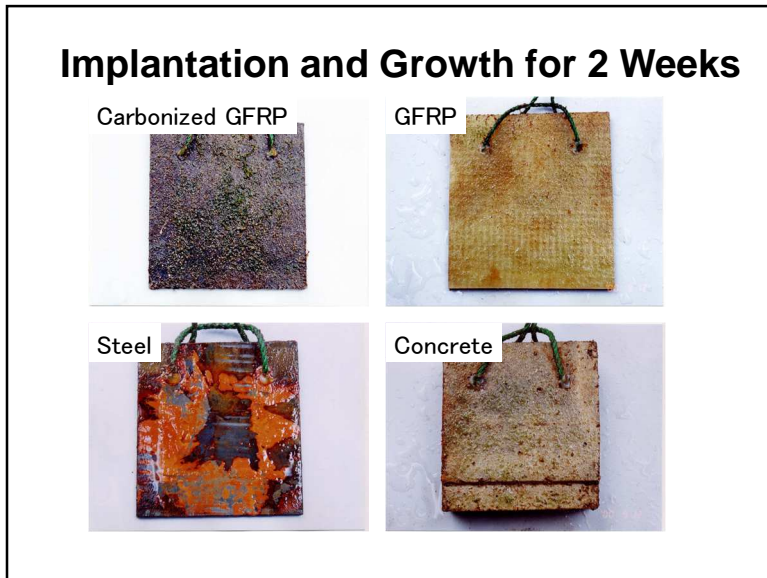
Automobile Model of the Next Generation

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

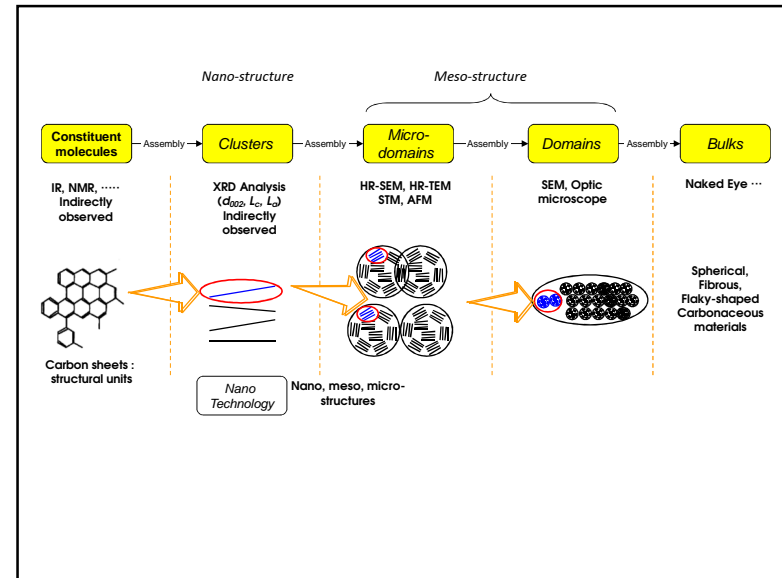
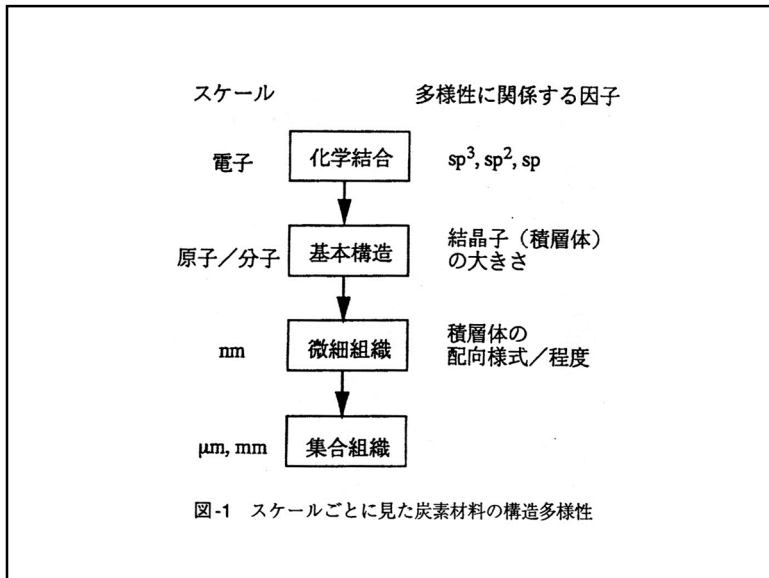
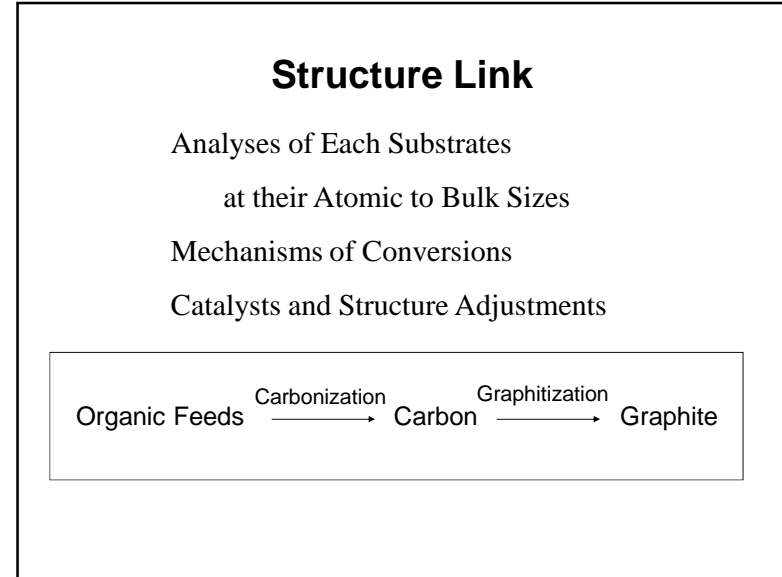
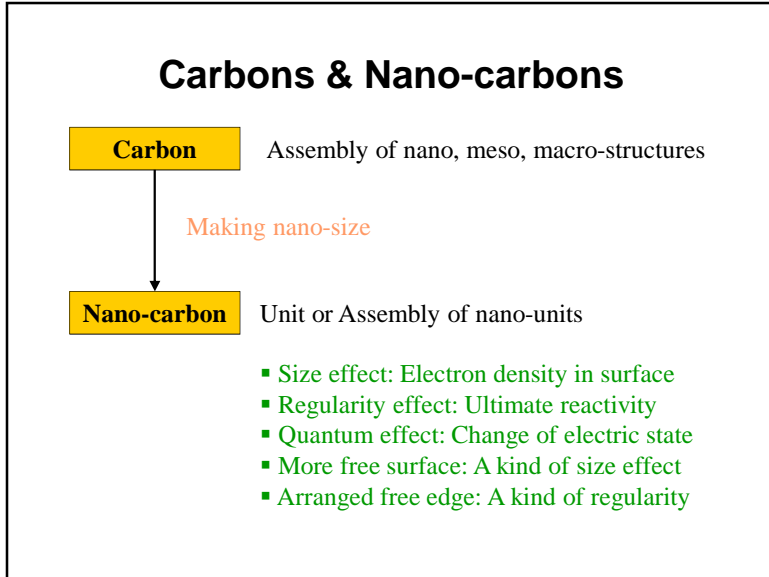




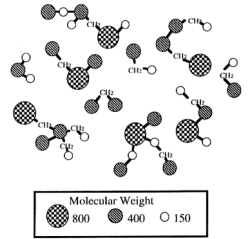
- ### Carbons for Plain Water
- Energy Storage: Battery, EDLC
 - Heat Pump, Heat Sink
 - Desalination
 - Filtration : Activated Carbons and Activated Carbon Fibers



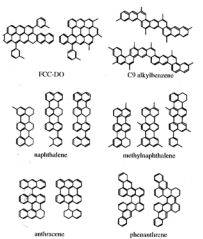
- ### Required Properties for Useful Applications
- As a carbon : General properties of bulk carbon
- Electrical and thermal properties
 - High mechanical properties
 - High surface area, porosity
 - Graphitization properties
 - Chemical properties as a carbon
- As a nano-materials
- Nano size effect
 - Regularity effect
 - Quantum effect



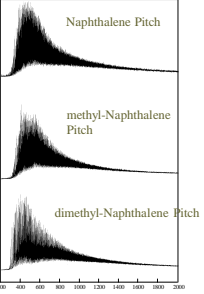
Molecules in Mesophase Pitch



Models of mesophase constituent molecules

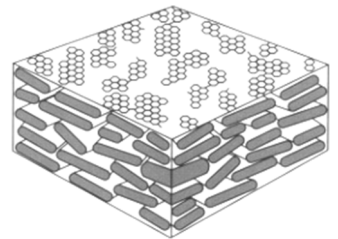


Typical mesogen units in various mesophase pitches
(Mochida et al. Carbon 1990, 28, 311)

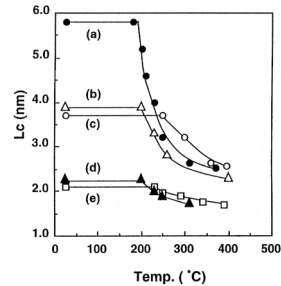


TOF-MS spectra of synthetic mesophase pitches

Design and Its Thermal Change of Aromatic Stacking



Molecular Models
Spider Wedge Stacking of mesophase pitch
(Zimmer et al. Advances in Liquid Crystal, New York, 1982, 5)



Melt-XRD analysis
Change in Lc of mesophase pitch at higher temperature: (a) methyl-naphthalene-derived pitch; (b) petroleum-derived mesophase pitch; (c) coal tar derived-mesophase pitch; (d) naphthalene-derived mesophase pitch; (e) anthracene-derived mesophase pitch
(Korai et al. Carbon, 1992, 30, 1019)

ガラス炭素 (Glassy Carbon)

熱・電気伝導性、耐腐食性、高強度、ガス不浸透性

問題点例) 放電加工用電極 >> 半導体Wafer上の汚れ

原因: 加熱放電時熱振動によるマイクロドメイン粒子の落ち



STRUCTURE



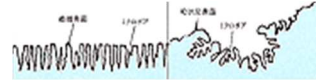



●高純度の炭素製品-金属系不純物元素による汚染なし
◎プラズマによる材料消費を少なく、長寿命かつ積層で、洗浄しても材料自体の消費なし

Nano-structured carbons

Bulky or particulated carbons having nano-structures

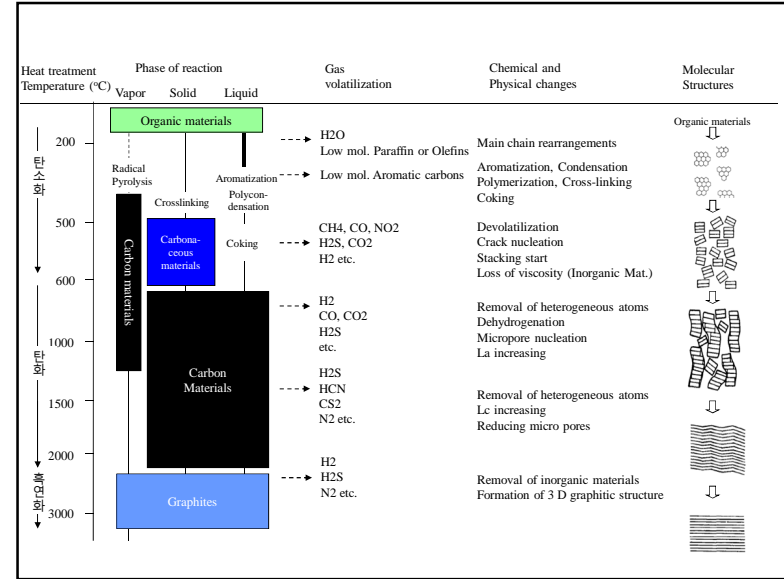
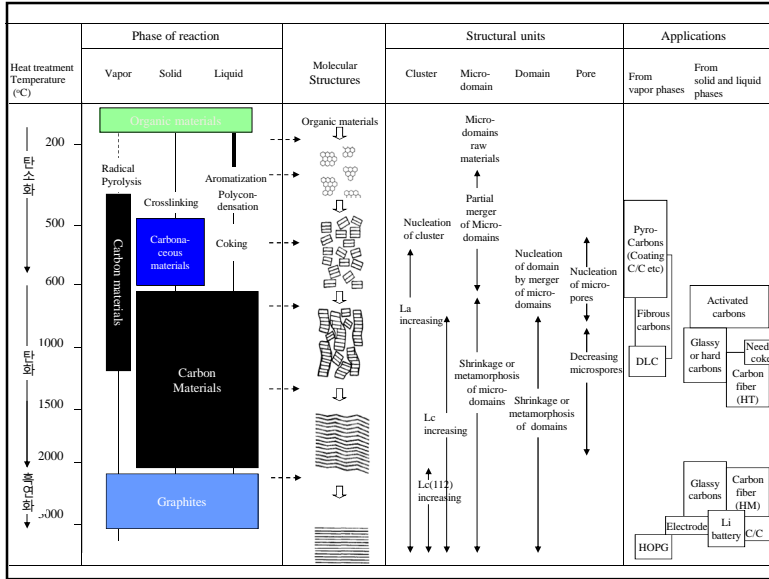
- Activated carbons
- Carbon aerosols or xerosols
- Mesoporous carbons from mesoporous templated materials
- Mesophase pitch-based carbon fibers, Glassy Carbons, C/C composites



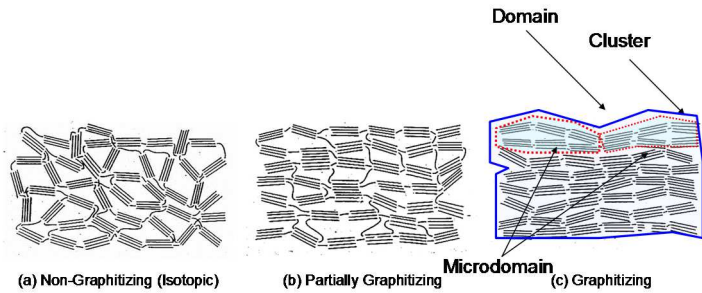
Nano-phased carbons

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

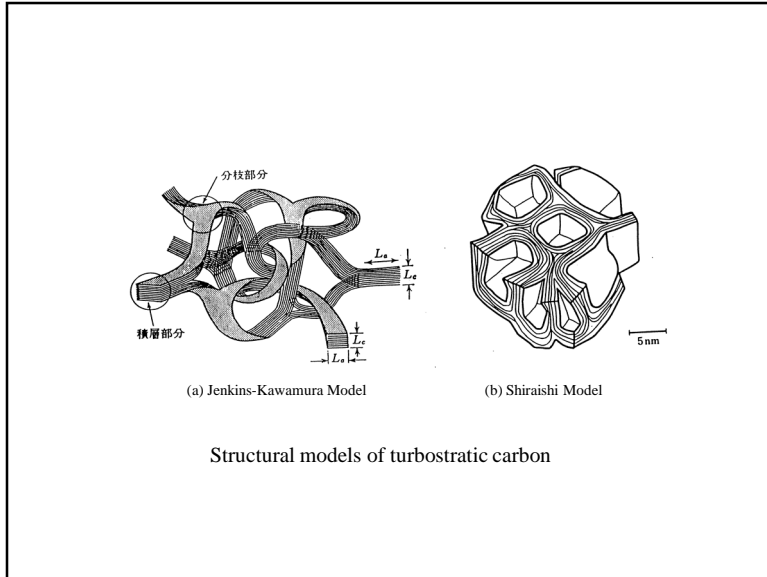
1. Three Dimensional Arrangements : Fibers, Needle Coke, Glassy Carbon
(Carbon Shape)

2. Regions of Uniform Arrangement : Nano-Domain → { Microdomain → Domain
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



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

Molecular alignment theories of MCMB (Old Theories)

(a) Brooks-Taylor Type

(b) Honda Type

Optical Micrograph of MCMB in Isotropic Matrix

Optical Micrograph of PI of AR pitch derived MCMB

SEM Photograph of PI of AR pitch derived MCMB (Surface)

SEM Photograph of PI of AR pitch derived MCMB (Inner core)

TEM Images of Hongye Anthracites Heat Treated at Various Temperatures

600 - 950 °C 1050 - 1400 °C 1600 - 1800 °C

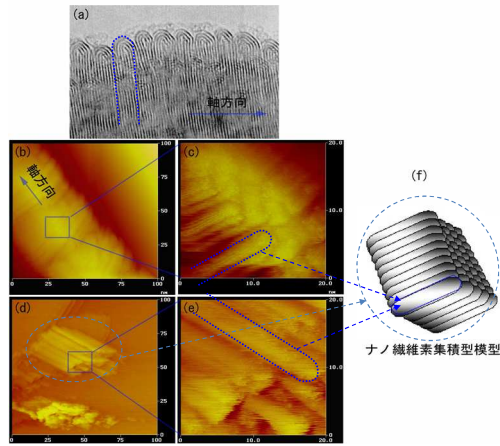
As received: Bedded layers of small sheets

600 - 950 °C: Larger planes Partial stacking forms voids among stacking clusters

1050 - 1400 °C: Graphitization progresses

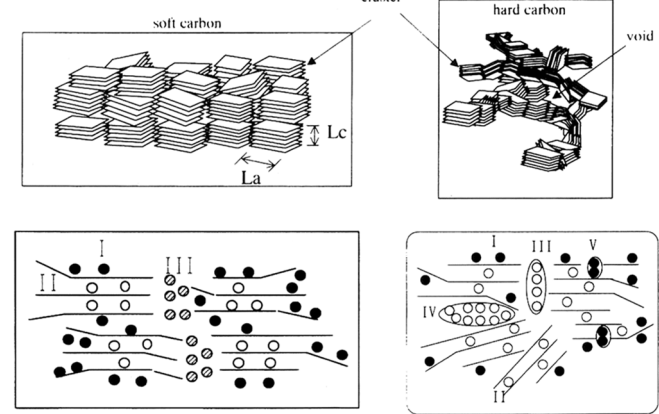
1600 - 1800 °C: Graphitization formed

Assembly of Carbon Nano-rods



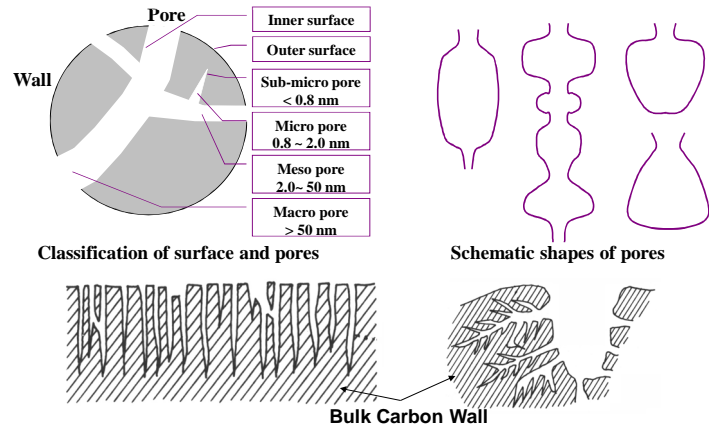
Lithium Ion Battery, Electrode

Lithium ion insertion sites of carbon

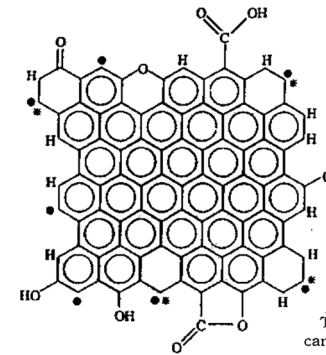


Activated Carbon

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)

Capacitor

$Q = C \cdot V$

$W = \frac{1}{2} C \cdot V^2$

Capacitance(C) is a measure of the amount of charge(Q) stored on each electrode for a given potential difference or voltage (V) which appears between the plates.

Super-capacitor (or Ultra-capacitor)

Electrochemical double-layer capacitors (EDLCs)

The electrodes are made of carbon materials, which has a high surface area per unit volume, further increasing the capacitor's energy density.

Pseudo-capacitors

The electrodes are made by transition metal oxides, eg. RuO₂, IrO₂, NiO, etc. Electrodes made by metal oxides store the charges by two mechanism: double layer effect and pseudocapacitance by faradic redox reactions

*Q: charge in coulombs
C: capacitance in farads
V: voltage in volts
W: energy in joules
V: voltage in volts
C: capacitance in farads*

Understanding carbon structures: Carbon nano-world

Nano

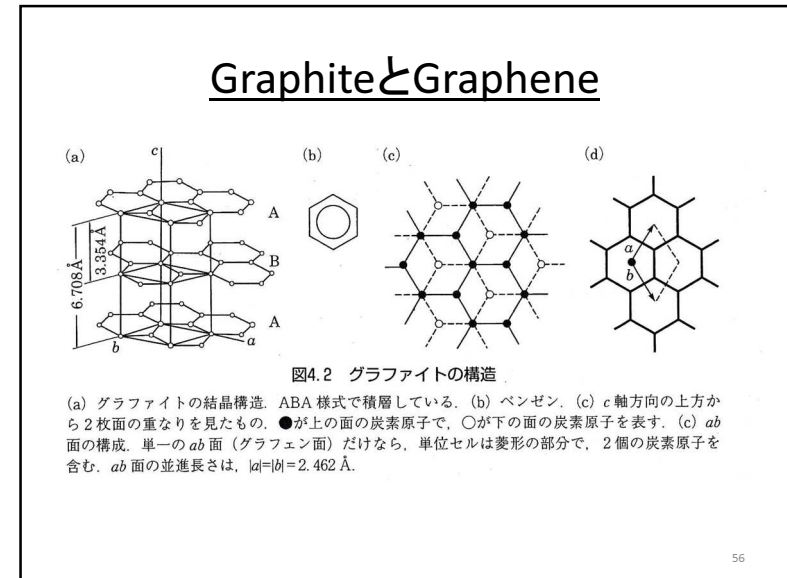
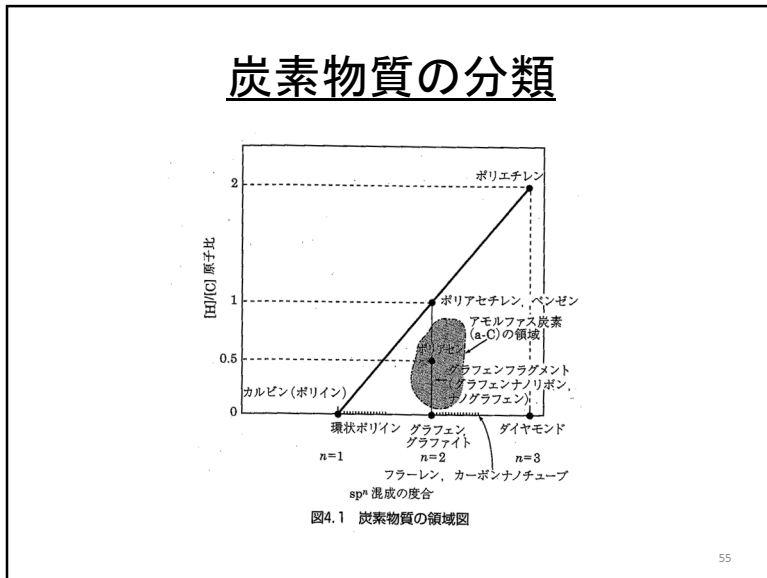
- Structures**
 - Structural units
 - Nano-phased units
- Spaces**
 - Pore size and homogeneity
 - Pore amounts
- Surfaces**
 - Edges (Kinds and amounts)
 - Basals (Perfectness and Orientation)

Productions

Hybridization
→ Improving Performances and Functions
→ Creating New Functions

Applications

High performances
High functions
New functions



炭素物質の相図

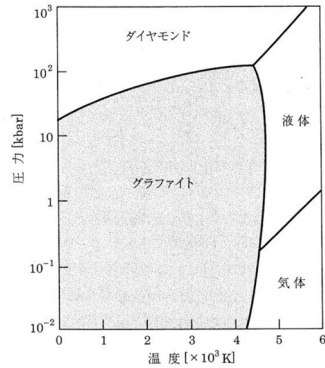


図4.3 炭素物質の相図

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.

Graphiteの構造

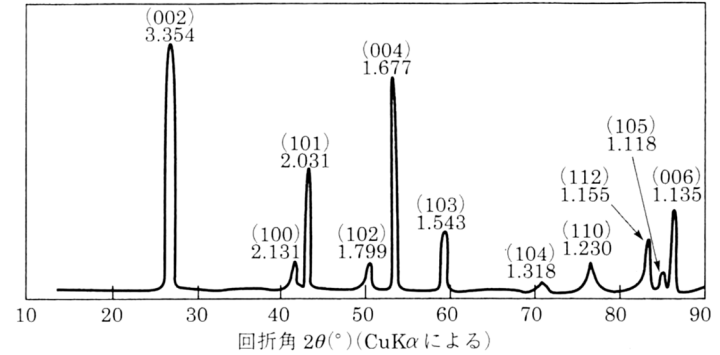


図4.4 グラファイトのX線回折パターン

Graphiteの電子状態

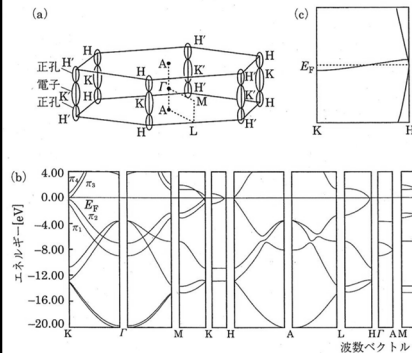


図4.5 グラファイトのブリュアン域とバンド構造

(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←Γ方向に沿って、K点でE_Fに集まってくるところに見える4本の線がπBand (Graphite準位セル中に4個の炭素原子)
πBandの内、π₂とπ₃はK→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→H区間で縮退したπ₂とπ₃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。

Graphiteの反応性

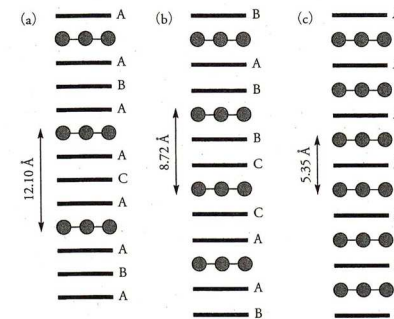
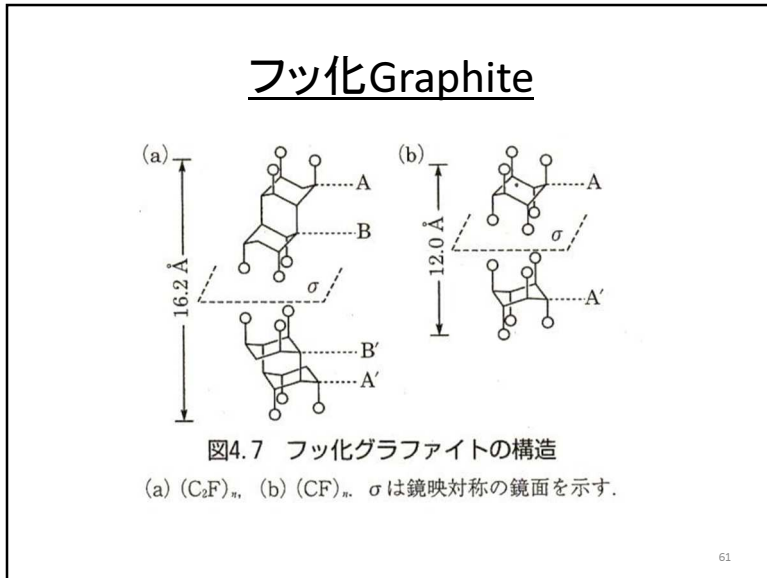


図4.6 カリウムをインターカレートとしたGICのステージ構造

実線はグラファイトのab面で、A、B、Cはその層様式、灰色の丸印はカリウム原子。
(a) KC₈ (ステージ3), (b) KC₂₄ (ステージ2), (c) KC₆ (ステージ1).



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.

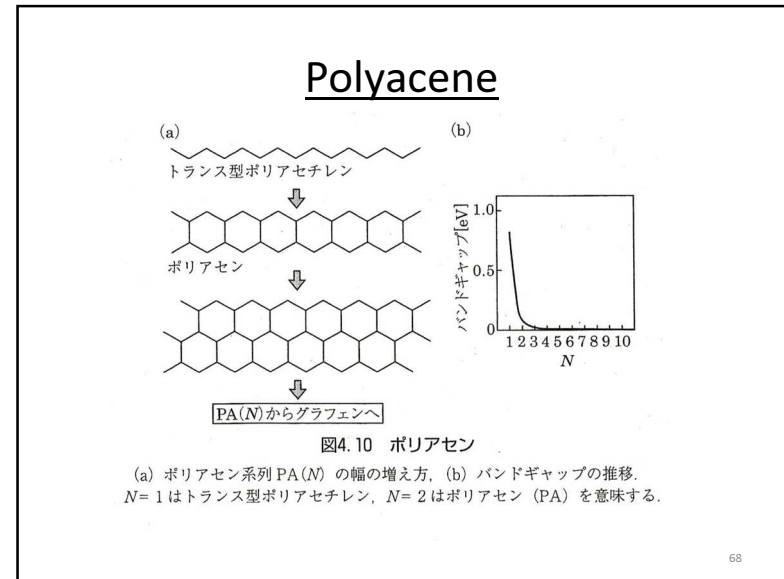
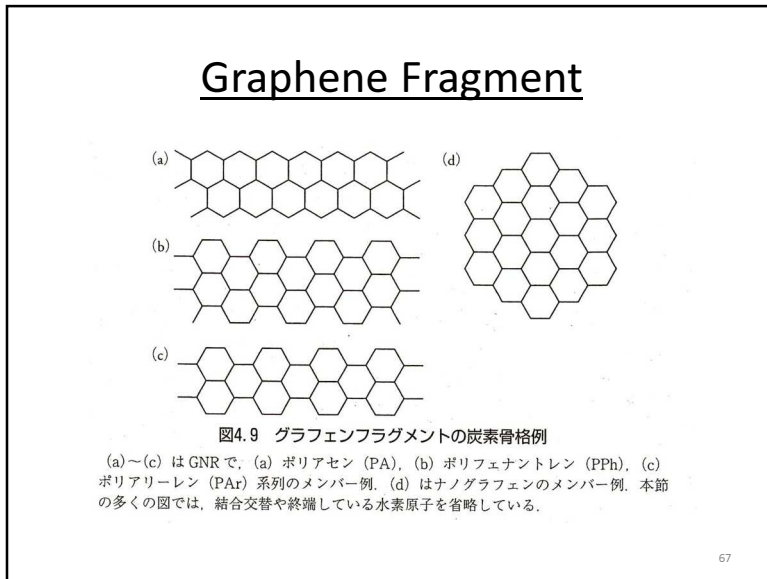
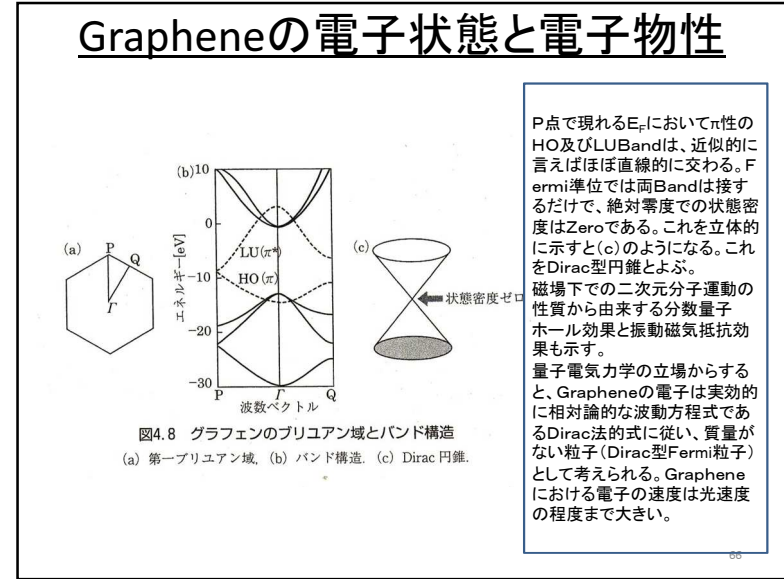
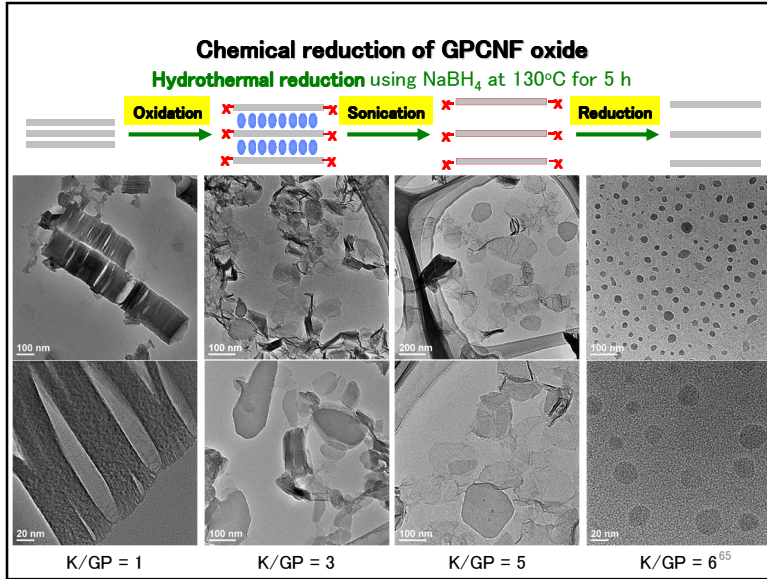
Preparation of uniform graphene disc

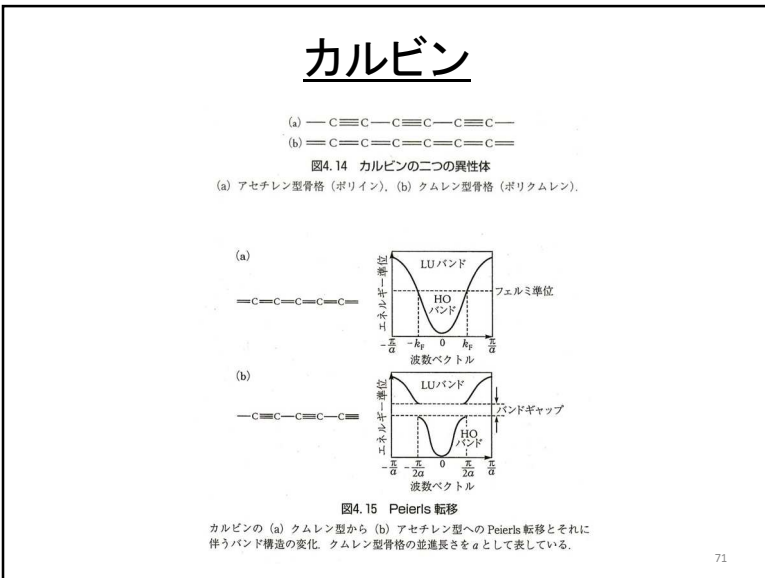
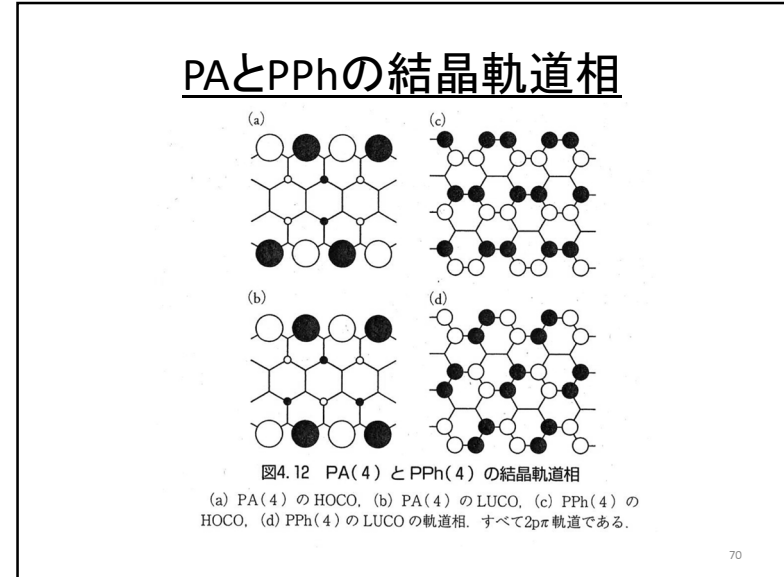
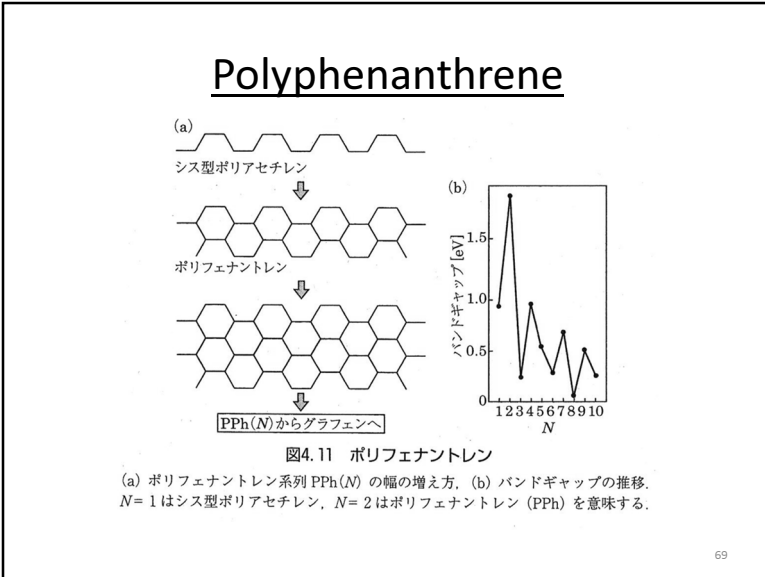
Step-by-step cutting of graphenes of platelet carbon nanofiber (PCNF)

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.

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

Cutting to structural unit, and then graphene





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 ^{e)}	0.134 ^{e)}
オリゴイン実験値の外挿	2.3~2.4	0.13

*BLA : Bond length alternation, $r(\text{C—C})_{\text{平均}} - r(\text{C}\equiv\text{C})_{\text{平均}}$.
^{b)}Minimum contracted Gaussian set, ^{c)}B3LYP/6-31G*,
^{e)}B3LYP/6-31G**/KMLYP/6-31G*, ^{f)}BHandHLYP/6-31G*

72

カルビンの合成

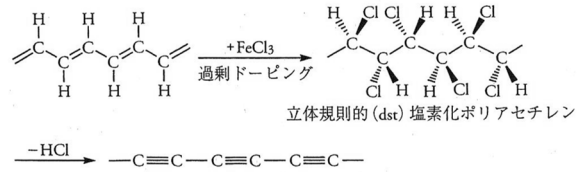
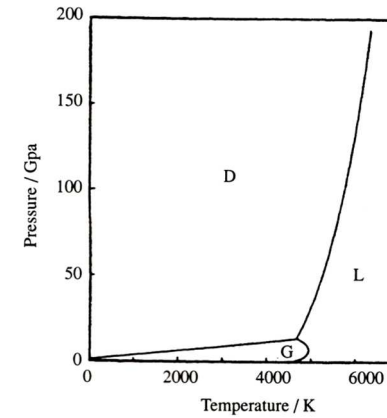


図4.16 カルビン合成のダイヤグラム

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

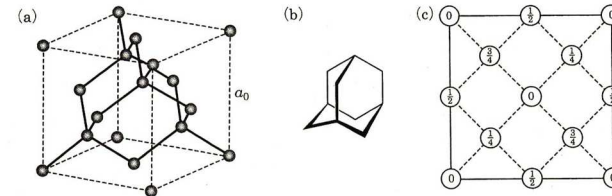


図4.19 ダイヤモンド

(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)	5960	5450	2260	1350	936
C (熱分解グラファイト I c)	2300	4980	3250	2000	1460
C (熱分解グラファイト II c)	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.

Diamondの電子状態

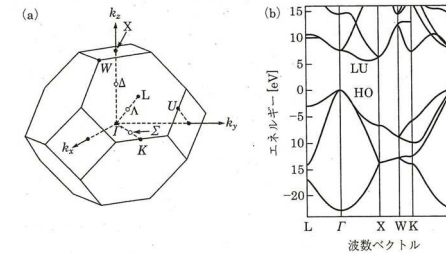


図4.20 ダイヤモンドの第一ブリュアン域とバンド構造

(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。

III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

Diamondの化学反応性

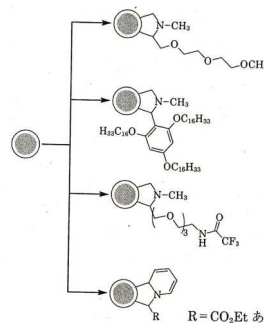


図4.22 Prato 反応を利用したダイヤモンドの反応
 ◎印はダイヤモンドを示す。

Diamondの化学反応性

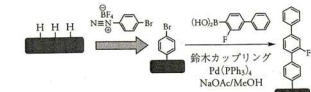


図4.23 ダイヤモンドの鈴木カップリング反応
 灰色の長方形はダイヤモンドを示す。

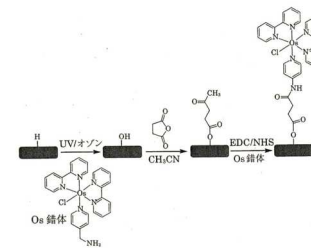


図4.24 電極に用いるホウ素ドープダイヤモンドの表面修飾反応
 灰色の長方形はダイヤモンドを示す。

Amorphous Carbon

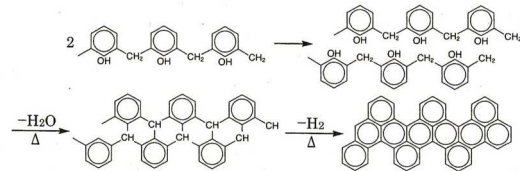


図4.26 フェノール樹脂を出発系とする炭素化反応のモデル

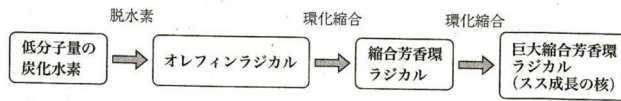


図4.27 気相中の炭素化反応における反応機構のモデル

81

Amorphous Carbon



図4.28 a-Cにおける不完全な構造的結晶子の大きさも示す。

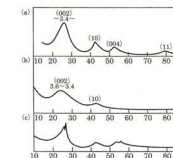


図4.29 a-CのX線回折パターン例 (a) コークス、(b) 木炭、(c) フェノール樹脂の熱処理炭 (2800℃)。かつこ内の数値はミラー指数に相当するもので、その下はピークに対応する距離(Å)。

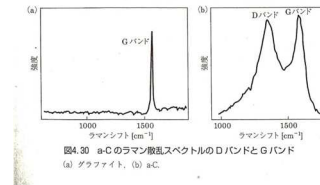


図4.30 a-Cのラマン散乱スペクトルのDバンドとGバンド (a) グラファイト、(b) a-C。

82

Amorphous Carbon

表4.5 フェノール樹脂系の炭素化物に対するXRD解析結果

出発物質	処理温度 [°C]	距離 [Å] ^a		結晶子の大きさ [Å] ^b	
		d_s	d_a	L_s	L_a
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_s は不完全なグラフェンシート層間距離、 d_a は面内の繰返し距離に相当する。
^b L_s は不完全なグラフェンシート積層の厚さ、 L_a 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

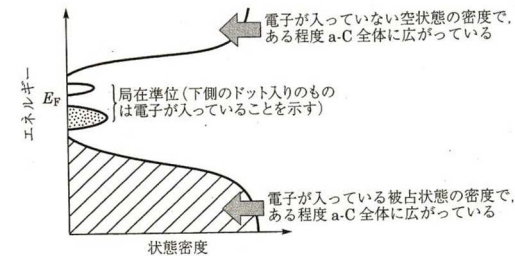


図4.31 a-Cのもつ局在準位のイメージ

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