

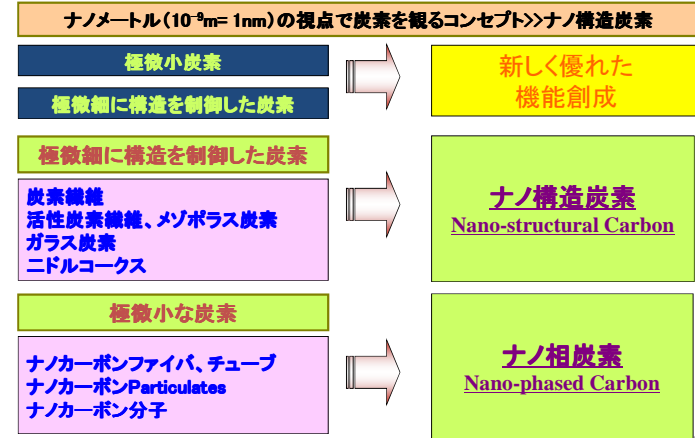
### 第3講義

## 湾曲型炭素物質の電子状態と化学反応性

尹 聖昊

九州大学先導物質化学研究所

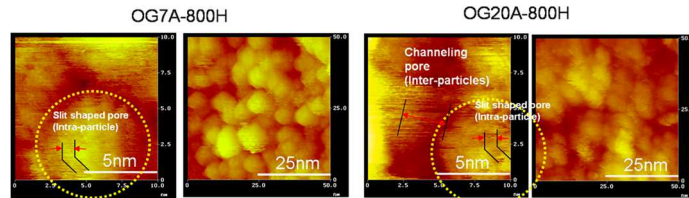
### ナノ炭素分類



### ナノ構造炭素

#### STM images of ACFs

In order to remove oxygen containing functional groups for removing the heterogeneous effect of STM, OG7A and OG20A were heat-treated at 800°C in a hydrogen atmosphere (H<sub>2</sub>/He = 1/4).

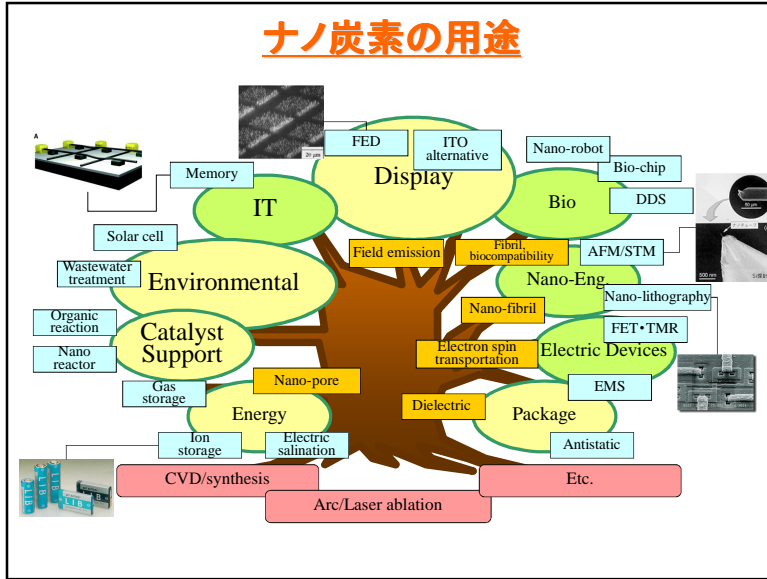


- Vacant spaces between the two domains of OG20A are larger than that of OG7A.
- Domain size of OG20A is a little smaller than that of OG7A.
- Slit type pores were observed in domains of OG7A and OG20A.
- It can be presumed that almost pores larger than 1.5nm nucleated by the inter-particle mechanism.

Evaluation of pore-size distribution of activated carbon fiber using <sup>129</sup>Xe-NMR and NLDFT methods, N Shiratori, SH Hong, SH Yoon and I Mochida, Carbon 2006, Aberdeen, UK

### ナノ相炭素

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



## ゼロ次元を考察する意義

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

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

## 物質の大きさと階層構造

	原子核	原子・分子 クラスター C <sub>60</sub>	ナノ粒子 超微粒子	薄膜・微粒子 ナノチューブ (軸方向) グラフェン (面広がり)	固体 ダイヤモンド (単結晶) グラファイト (多配向)
表面原子の割合		> 90%	1 ~ 90%	< 1%	
構成原子数		< 10 <sup>2</sup>	10 <sup>3</sup> ~ 10 <sup>8</sup>	10 <sup>10</sup>	10 <sup>19</sup>
電子構造 (エネルギー単位)		離散的	離散的 バンド構造	バンド構造	バンド構造
大きさ [m] 換算: 10 <sup>-15</sup>	1fm	1pm	0.1nm 10 <sup>-10</sup>	1nm 10 <sup>-9</sup>	1μm 10 <sup>-6</sup>
					1mm 10 <sup>-3</sup>

図5.1 物質の大きさと階層構造。固体、微粒子、クラスター、原子・分子

## 量子サイズ効果 (Quantum size effect)



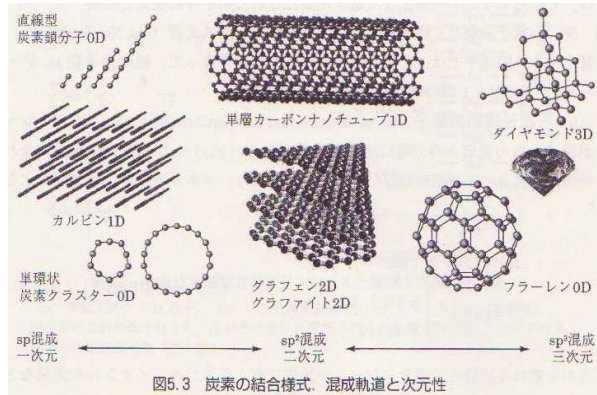
構成原子数:  
2~10<sup>2</sup>                      構成原子数:  
10<sup>3</sup>~ 10<sup>9</sup>

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

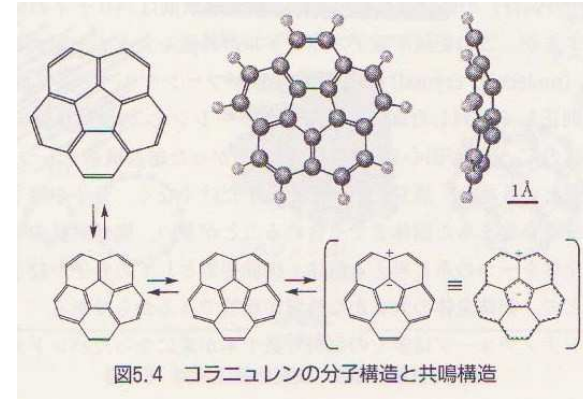
量子サイズ効果: 電子状態の離散化は、同等に扱うべき電子の数が有限であり、かつその運動が狭い空間に制限される場合に顕著になる。ゼロ物質の特質は電子状態の離散化したエネルギー準位であり、より次元の高い物質に適用される周期境界条件とバンド構造とは無縁である。

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

## 炭素の結合様式、混成軌道と次元性

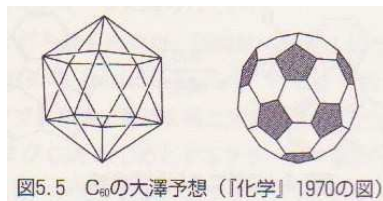


## コラニューレン(Corannulene)



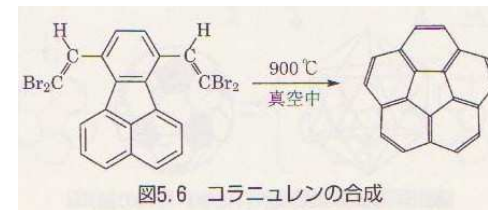
## C<sub>60</sub>の大澤予想(化学1970の図)

切頭20面体:Truncated icosahedron構造



## コラニューレンの合成

15ステップを超える多段階合成、L. T. Scott, 1991年



## C<sub>60</sub>の全合成へのApproach

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

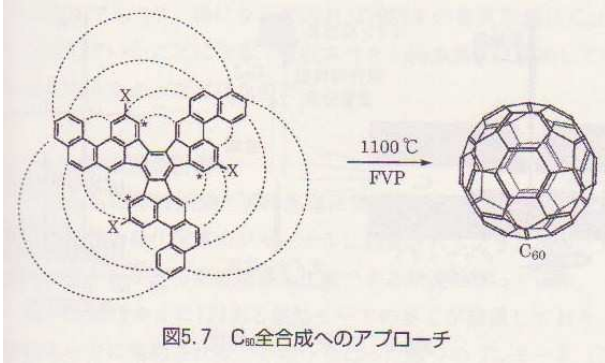


図5.7 C<sub>60</sub>全合成へのアプローチ

## フラーレンの発見

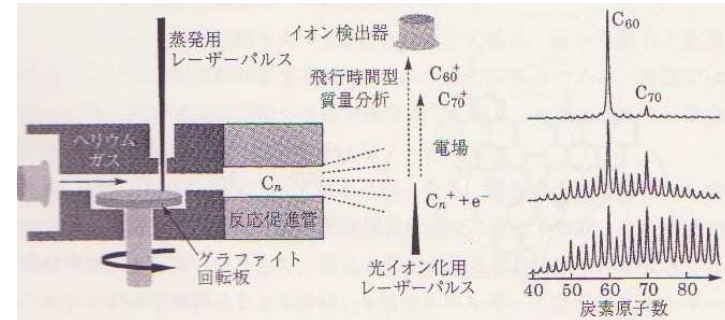


図5.8 フラーレンの発見

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

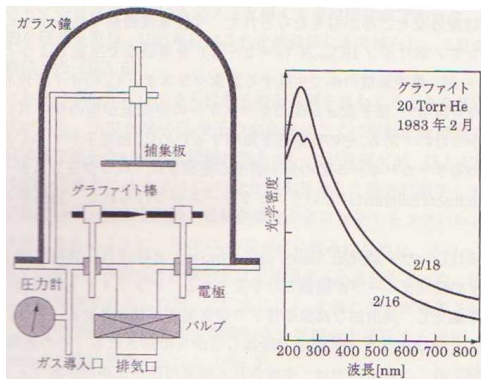


図5.9 抵抗加熱

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

## フラーレンの構造と分子軌道

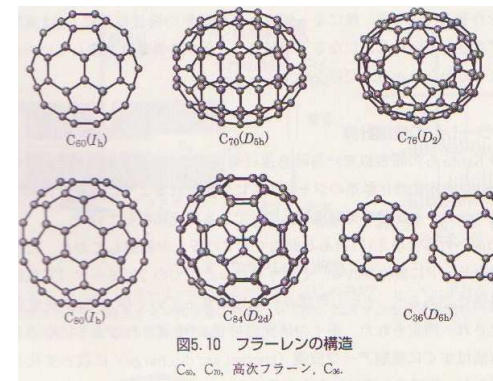


図5.10 フラーレンの構造

C<sub>60</sub>, C<sub>70</sub>, 高次フラーレン, C<sub>96</sub>



## フラーレンの構造と分子軌道

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

## フラーレンの電子スペクトル

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

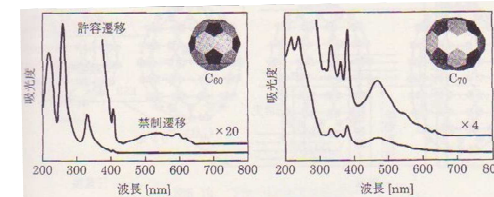
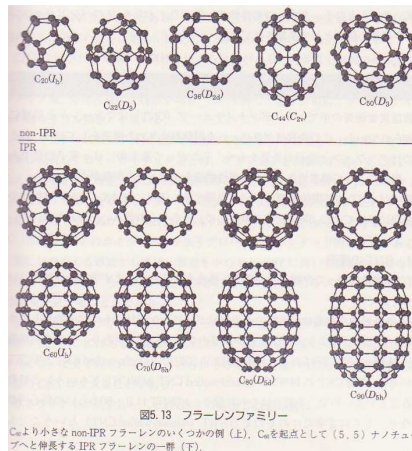


図5.11  $\text{C}_{60}$ と $\text{C}_{70}$ の電子吸収スペクトル

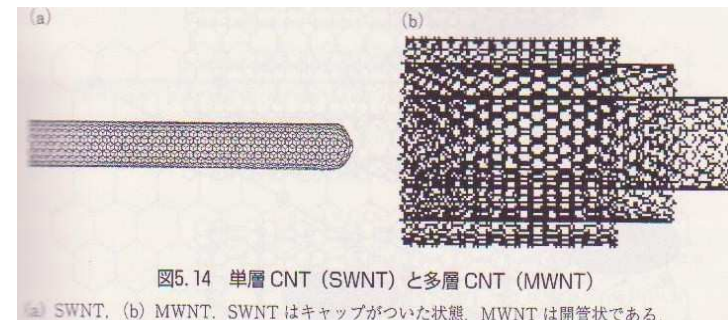
ヘキサン溶液. 吸収端は650 nm 付近にある.

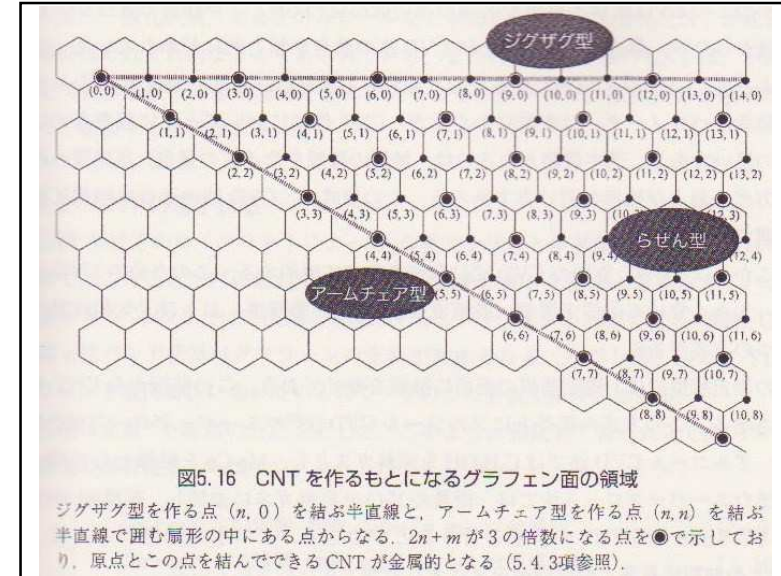
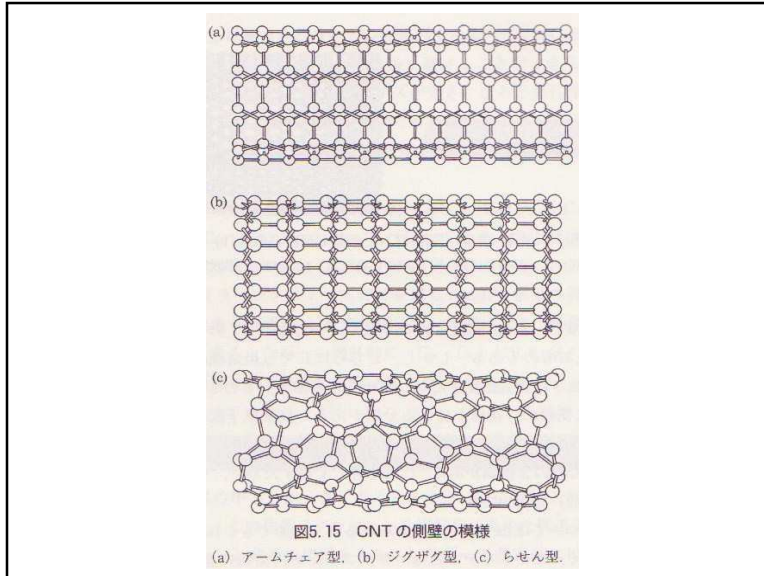
## $\text{C}_{60}$ 以外のフラーレン

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



## Carbon nanotubeの構造





## CNTの製法

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

## CNTの電子状態

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

## CNTの擬π性バンド構造

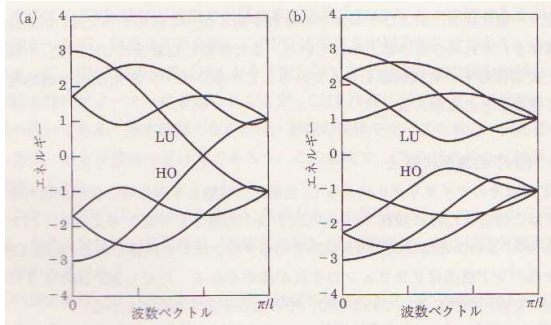


図5.17 CNTの擬π性バンド構造

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

## CNTの反応

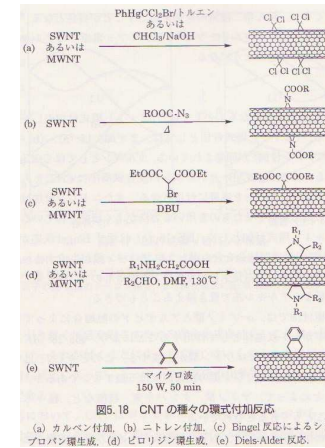


図5.18 CNTの種々の環式付加反応

(a) カルベン付加。(b) ニートレン付加。(c) Bingel反応によるシクロプロパン環生成。(d) ビロリジン環生成。(e) Diels-Alder反応。

## 炭素ナノホーン

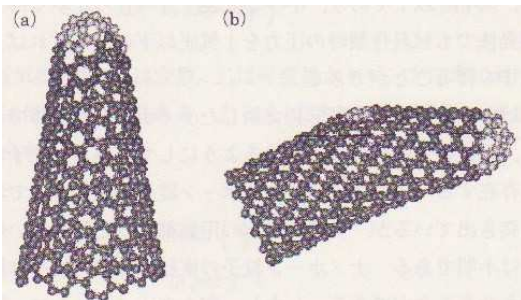


図5.19 カーボンナノホーンの模式図

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

## 炭素ナノ繊維

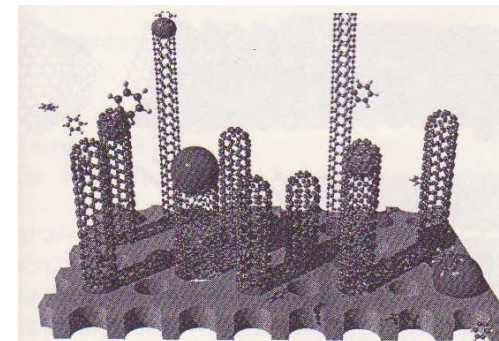
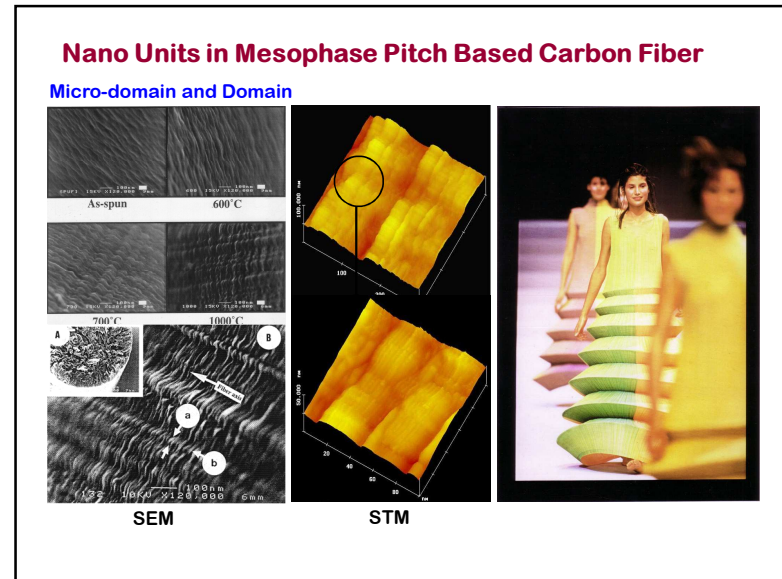
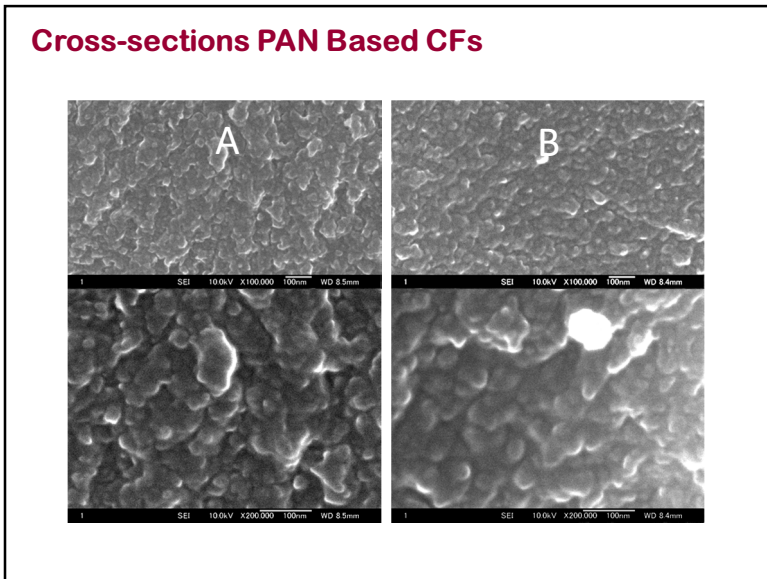
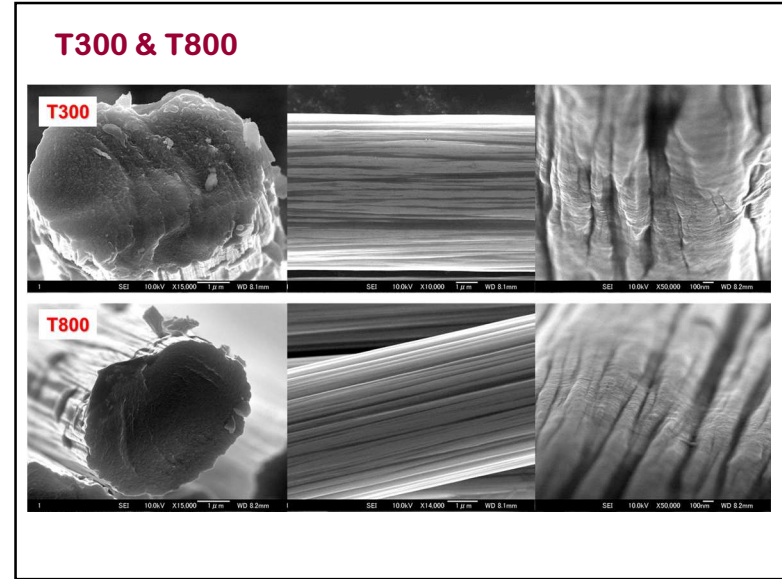
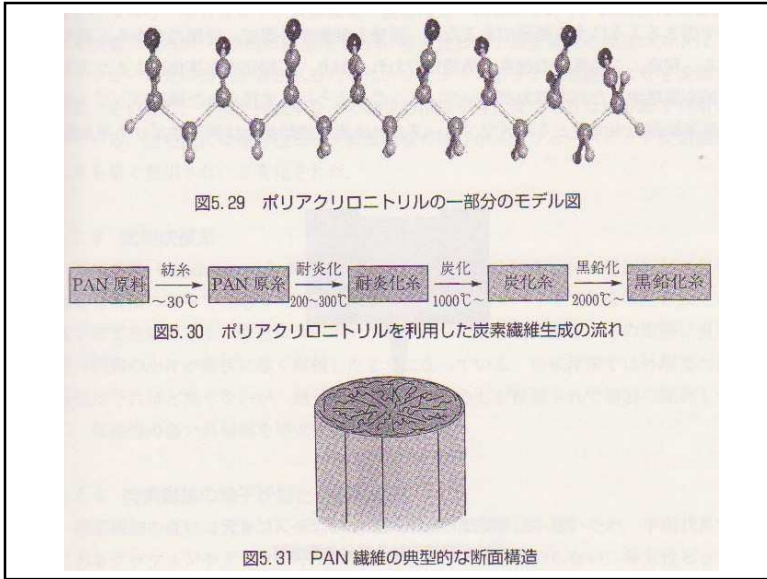


図5.25 基板に置かれた触媒粒子から炭素繊維が成長するモデル図

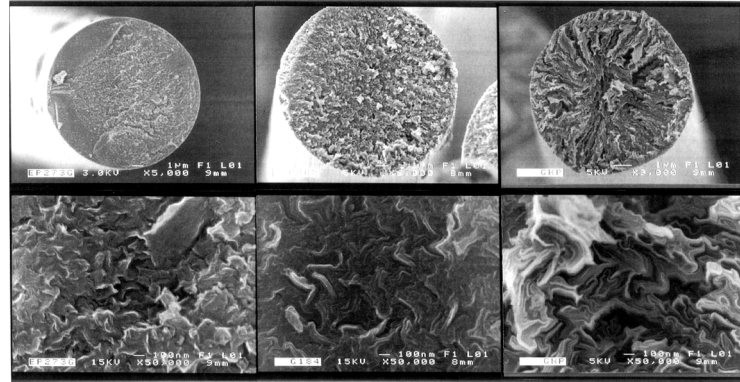






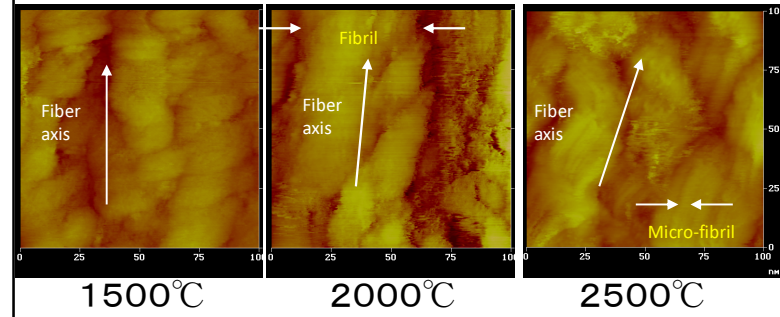


### Cross-Sections of Carbon Fibers

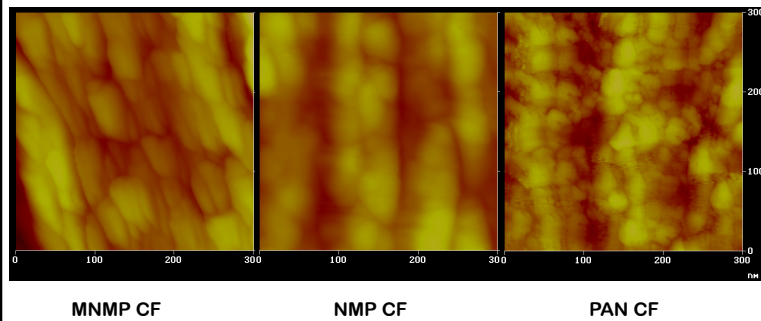


### Surface of PAN CFs (STM)

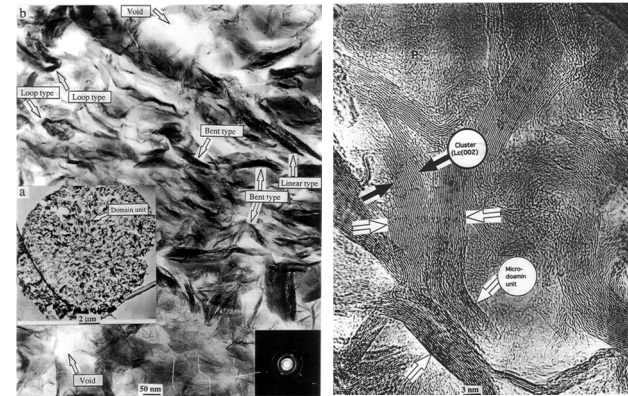
100 nm scaled magnification



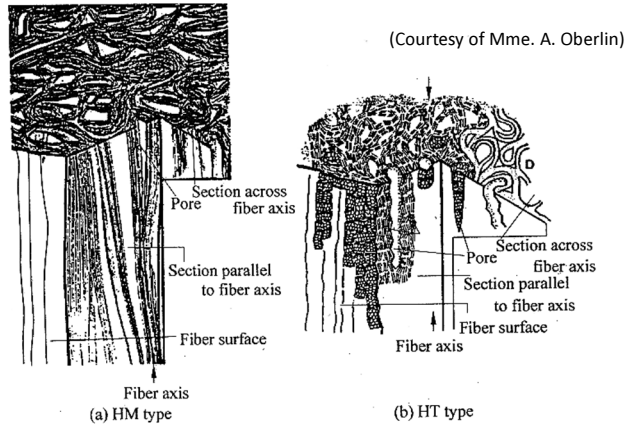
### Nano Units in Various Precursor derived Carbon Fiber



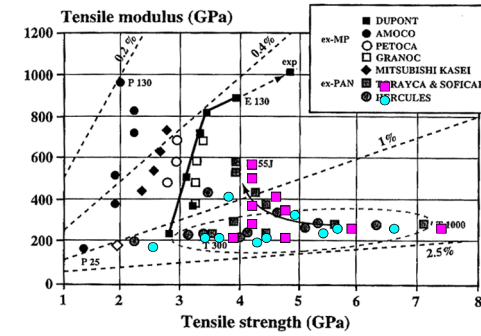
### Cross-section (TEM)



### Structure Models for PAN-Based Carbon Fibers



### Mechanical Behaviors of Carbon Fibers



PAN (Grey Line) and Mesophase Pitch-Based (Black Line).  
 The Variation of Tensile Modulus (GPa) with Tensile Strength (GPa).  
 The Dashed Lines Show the Elongation-to-Failure and the Arrows Show the Direction of Development with Increasing HTT, after Bourrat in 1996 [126].

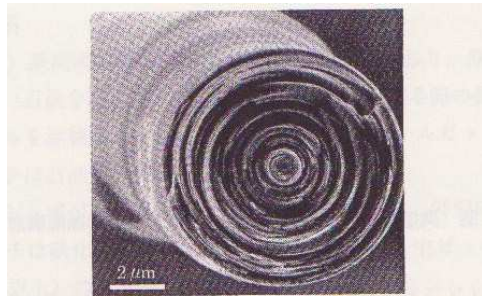


図5.34 気相成長炭素繊維断面の走査電子顕微鏡写真