特集 — 古くて新しい炭素の新展開 —

超高压を利用した炭素ナノ構造体の機能探索
— *G* balls を中心に —Functional Research on Carbon Nano-Structured Materials Using High Pressure:
Compression of *G* balls and Its Stability of Graphite Phase

中山 敦子

Atsuko NAKAYAMA

Recent functional research using pressurization on polyhedral graphite particles “*G* balls”, which are one of carbon nano-structured materials, are reviewed in this article. The high-pressure structural-study shows the polyhedra maintain the graphite phase under pressure higher than 40 GPa. We could understand the closed and solid framework of *G* balls contributes to stability and high volume elasticity of the graphite phase. Therefore, it is reasonable to suppose that *G* balls have a hydrogen-barrier effect in addition to a ball-bearing function when they are applied to a solid lubricant inducing rolling friction.

[carbon nano-structured materials, graphite, high-pressure x-ray powder diffraction, pressure-induced metallization, tribology]

1. はじめに

人類と炭との関わりは大変長く、紀元前 10 世紀に遡る。当時は人間の長きにわたる経験と知識を頼りに植物を炭化したものを薬や防腐剤、防臭剤等に用いていた。今で言う炭素ナノ構造体が科学として認識されたのは、18 世紀に入ってからのこと。スタートは気体や液体を吸着する活性炭の発見だった。当然のことながら、ナノ構造の機能性に対する理解など存在しない。系統的な研究のスタートは 19 世紀後半、そして、構造解析や計算物理を駆使した本格的な炭素ナノ構造体の研究は、20 世紀末のナノブームの到来を待たなければならない。昨今、この分野の科学が目覚ましく発展したのは、我々の観察する目が進化し、そのプロフィールを視覚化できたからである。炭素ナノ構造体の多様性は、今も昔もそれほど変わっていない。これらの存在に私たちが気付いていなかっただけにすぎない。

炭素ナノ構造体は、それぞれ一寸ずつ違う炭素—炭素間結合によって独自のフレームワークを形成するため、これらの機能を抽出するには、結合の本質

を理解するのを得意とする圧力を利用した物性観察がとても有効だ。ここで、これまでに知られている炭素材料の高圧物性を簡単にまとめておくことにする。グラファイトは室温で 14 GPa まで加圧すると、六方晶ダイヤモンドへ転移して絶縁化する[1]。相転移は、グラファイト層間の横滑りとグラフェン面のバックリングの発生に伴って誘起される[2]。炭素ナノ構造体は、それぞれが独特なフレームワークをもっているため、それらに応じた様々な力学的特性を示す。例えば、分子結晶である C_{60} や C_{70} は、一枚のグラフェンシートが閉じた分子で構成されている。グラファイトに比べてかなり柔らかく、それぞれのフレームワークを反映した高圧物性を示す。 C_{60} は室温、非静水圧条件で 20 GPa まで加圧すると、多結晶ダイヤモンドを含むアモルファス相に転移する[3]。 C_{70} は、常温常圧下では面心立方格子構造 (*fcc*)、または六方最密充填構造 (*hcp*) をとる。加圧すると *fcc*- C_{70} も *hcp*- C_{70} もケージ同士が接近して構造が壊れ、同様な重合体を形成する。これはグラファイトとダイヤモンドの中間的な相であると理解される[4]。加圧前は絶縁体だが、加圧すると分子

〒468-8502 名古屋市天白区塩釜口 1-501 名城大学理工学部 材料機能工学科

Department of Materials Science and Engineering, Meijo University, 1-501 Shiogamaguchi, Tenpaku-ku, Nagoya 468-8502

Electronic address: atsuko@ccmf.s.meijo-u.ac.jp

間ネットワークが発達することで導電性が良くなる。さらに加圧すると $2p^3$ 結合が増大し、20 GPa で半導体-絶縁体転移をおこす[5]。単層カーボンナノチューブは4 GPa までは弾性変形を示すが、それ以上の圧力ではチューブはつぶれ、同時にチューブ間で形成される格子も壊れてしまう[6]。

筆者らは、レーザー蒸発法により合成した新しい炭素ナノ構造体、多面体状グラファイト“G balls”[7]のもつ構造由来の機能に注目した。X線のパターンをみれば、この物質は基本的にはグラファイトであることがわかる。にもかかわらず、SEMやTEMの写真には、今まで見たことのない多面体状の物体が写っていて、「グラファイトなのに、どうして丸い？」と、一見、不思議に感じられる。“グラファイト構造”という表現は、炭素原子がつくる空間格子の構造単位（1次構造）を示しているだけである。この後に示すG ballsの高圧下の構造や物性を調べていくうちに、“グラファイト構造”という表現だけで物質を説明するのは不適切であることを認識した。そして、G ballsのみならず、フレームワーク（2次構造）に関わる情報（ドメインの大きさはどの程度か？グラファイト構造は閉じているか、開いているか？構造体の中心部は空洞か、詰まっているか？など）は、炭素ナノ構造体の物性の理解や機能探索をおこなうにあたり不可欠であると言えよう。

圧力は、構造とそれに基づく物性を系統的に変化させることができる。炭素ナノ構造体の圧縮は、2次構造の変化を反映した1次構造の変化、それに伴う電子物性の変化を引き起こすから、1次構造の示す微細な構造変化をどう捉えるかで、炭素ナノ構造体のもつ機能が見えてくるだろう。そして、多様な2次構造をもつ炭素ナノ構造体から適切なものを選択し、構造、物性の圧力変化を調べれば、新規機能発見の手がかりになる。本稿では、筆者がこれまでおこなったG ballsの高圧下の構造や物性を紹介し、高圧力が炭素ナノ構造体の機能探索のための有効なツールであることを示したいと思う。

2. G ballsって何ナノ？

レーザー蒸発法を用いてカーボンナノチューブやカーボンナノホーンを生成する場合、通常は1 atm以下の不活性ガス雰囲気中でおこなわれる。物質探索のためには、今まで試されていない極端に高い圧

力の不活性ガス雰囲気中で、蒸発した炭素クラスターがどのように結合し、凝集するかが興味深い。10 atmのアルゴンガス雰囲気下でグラファイトのレーザー蒸発を試したところ、グラファイト性が高く、アモルファス成分が殆どない、平均粒径が300 nmの多面体状グラファイトが得られた[7]。収率は90%以上で、炭素ナノ構造体にしては異常に高い。

G ballsの中身を高分解能TEMイメージで観察すると、Fig. 1に見られるようにグラファイト層が閉じていることがわかる[8]。グラファイト層はturbostratic構造（トランプのカードを無造作に積み重ねて、グラフェンシートを積層させると、面間距離は一定で、面方向は乱れて積層する）をとりながら、同心多面体状の2次構造を形成する。カーボンブラックにみられるような空洞は無く、中心部付近までグラファイト層が詰まっている。後述するように、これらの特徴的な構造は、G ballsの相転移が起きにくい要因になっている。また、グラファイト15~25層おきに幅0.6 nm程度のギャップが存在すること、多面体の角のところには空隙が存在することが確認できる。これらは、閉じた多面体をつくるために発生した格子欠陥や歪みであると思われる。

しばしば、カーボンオニオンとの違いを問われるので、両者の違いを付け加える。

- G ballsは粒径が大きく、結晶性が良い。これに対し、カーボンオニオンは、ラマンスペクトル、X線回折パターン、TEMイメージを見ると[9, 10]結晶性が悪く、構成単位であるグラフェンシートも乱れている。
- G ballsは空气中、常温、常圧下で極めて安定な物質であるが、オニオンに見られる同心球構造は、実は電子線が照射されているときにしか存在しない[11]。

Fig. 1. High-resolution transmission electron microscope (HR-TEM) images of a grain of G ball on the left and internal structure of the central part on the right.

3. 高圧X線回折実験でナノ構造がわかる！

粉末X線回折では、当初、構造単位までの情報しか得られないと思っていた。*G* ballsのTEM像を見たときに、「構造単位はグラファイトだけれど、トポロジーは違うから、*G* ballsの圧力誘起構造変化、物性変化はグラファイトや他の炭素ナノ構造体と大きく異なるだろう。」と予想した。そこで、“粉末X線回折”と“高圧力”を組み合わせることで*G* ballsの高圧下1次構造を求め、ナノ構造の変化

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of *G* balls obtained at the pressures up to 43 GPa at room temperature (a) and the 100 and 101 reflections obtained at the pressures lower than 15 GPa (b).

を忠実に捉えることで2次構造に起因する物性や機能性の抽出を試みた。

まずは単純に *G* balls がグラファイトと同じ Hexagonal (空間群: $P6_3/mmc$) をとると仮定し、高圧下構造を解く。Fig. 2 (a)[8] に示した各圧力下で測定されるX線回折パターンに見られるピークは、002, 100, 101, 004の反射に相当する。101の強度がグラファイトのものに比べてかなり弱く、*G* ballsのグラファイト層は高圧下でも turbostratic な積層をしている。そして、100, 101 強度の圧力変化をもう少し注意深く観察すると、単なる turbostratic な積層では片付けられない現象がおこっていることがわかる。Fig. 2 (b) に示すように、5~14 GPa の範囲では、101 反射強度が 10 GPa で最大になるような強度変化を示すことが確認できる。詳細は後述するが、この現象は、グラフェンシートの横ずれが加圧によって誘起されることを示しているが、グラ

Fig. 3. Pressure changes in relative lattice parameters, a/a_0 and c/c_0 , and relative volume V/V_0 of *G* balls pressurized using a methanol-ethanol mixture (4:1 in volume) as a pressure-transmitting medium. The values, a_0 , c_0 , and V_0 , obtained at atmospheric pressure, are $a_0 = 0.2456$ nm, $c_0 = 0.6860$ nm and $V_0 = 0.0358$ nm³, respectively.

ファイトでおこると推測される横滑り[2]のような大がかりな構造変化ではない。その結果として、40 GPa 以上加圧しても相転移は起きない。圧力を 1 atm に戻すと、回折パターンは加圧前の状態に戻る。

格子パラメーターおよび体積の圧力変化を Fig. 3[8] に示す。43 GPa での a 軸長および面間距離の大きさは、それぞれ $a = 0.239$ nm, $c/2 = 0.258$ nm で、常圧のときの値と比較すると、 a 軸長で 3%、面間距離で 25%、体積で 30% も縮んでいることがわかる。体積弾性率 B_0 の大きさは、加圧過程では $B_0 = 38.8$ GPa、減圧過程では $B_0 = 34.0$ GPa と求められ、構造の圧力変化は可逆的で高い弾性を示すことがわかる。

ここで G balls の構造変化をグラファイト結晶と比較し、なぜ、 G balls のグラファイト相が安定なのかを考えてみよう。 G balls の構造変化は、14 GPa 以下の圧力下では、グラファイト結晶の構造変化とほぼ等しいことがわかる。グラファイト結晶の場合、面間距離が 15% 以上、距離にして 0.285 nm 程度まで縮むと、Fig. 4 に示すように相転移をおこす。これに対して、 G balls では、面間距離が 0.285 nm まで縮んでも相転移しない。これは G balls のグラファイト層が閉じていて、しかも構造体内部に空洞が無い、一種の自己束縛構造を形成しているためと言える。グラファイト結晶の場合、 a 軸はとて大きな線弾性率 $B_0(a) = 1250$ GPa[12] を示す。この硬さは

G balls の a 軸にも適用される。グラファイト結晶と同様、 G balls の面内構造は高圧下でほとんど変化しない。このような硬い層によって構成される自己束縛構造が、高圧下でも安定なグラファイト相を与える。

以上は G balls の構造をグラファイトと同様、Hexagonal と仮定して構造を決定したときの結果だが、このモデルを用いて Rietveld 解析をおこなうと、100, 101 反射強度の解析がうまくいかない。(turbostatic な構造をもつグラファイト系炭素材料は、どれもこのあたりを無視して構造を評価しているようだが。)そこで、結晶構造の再検討を試みた。最もシンプルなモデルとして、Triclinic ($P-1$) 構造を仮定し、Rietveld 解析をおこなうと、101 反射強度の圧力変化が再現できる (Fig. 5)。 G balls では、グラファイトの相転移を引き起こす横滑り現象は観察されないが、5~14 GPa の圧力範囲で発生するグラフェンシートの微少な横ずれを捉えることができる (Fig. 6)。この結果は、グラファイトが層間距離の収縮に伴い横滑りを起こすという計算結果[2]を実証している。

4. G balls の圧力誘起金属化

前章で述べたように、 G balls を 43 GPa まで加圧しても相転移がおこらずにグラファイト相が安定に存在するなら、高圧下では、面間距離の異常な収縮

Fig. 4. Illustrations of compressed G balls and graphite.

Fig. 5. Triclinic $P-1$ model to explain a turbostratic structure (a), its simulation of x-ray diffraction pattern obtained by the $P-1$ symmetry (b), and Rietveld analysis of the graphitic structure in G balls obtained at 10.3 GPa (c).

Fig. 6. Deviation from regular stacking of graphite layers observed in G balls.

に伴う過剰な π 電子間のオーバーラップを引き起こすことにより、高伝導が期待される。そこで G balls の高圧下電気抵抗測定を試みた。

Fig. 7[8] に示すように、 G balls 粒子を固めたものの抵抗値は、粒子間の接触抵抗の影響を受けるために、粒子 1 個のときよりもかなり大きくなる。当然、グラファイト結晶[13] に比べても大きな値になっている。 G balls の構造の圧力変化が相転移前のグラファイト結晶のものとはほぼ同じであることを考慮すると、常圧下での 1 粒子の G ball の抵抗値はグラファイト結晶の値とほとんど変わらないと考えてよい。間接的にはあるが 14 GPa 以上の高圧下でもグラファイト相が持続していることが確認できる。 G balls を加圧すると、抵抗値は急激に減少し、20 GPa 以上の圧力下では、値はほぼ一定になる。抵抗値の圧力変化は可逆的で、構造変化と対応している。20 GPa 以上で抵抗値が一定になる現象は、金属的な挙動を示すことを示唆している。このことは以下のように説明できる。20 GPa 付近の構造をみると、面間距離は 0.284 nm で、これは炭素の van der Waals 半径の 2 倍に比べると 17% 程度小さい。このような構造は、相転移してしまうグラファ

イト結晶では実現しない。 G balls ではグラファイト相が安定に存在するため、高圧下では π 電子軌道間の過剰なオーバーラップが可能になり、粒子内部では 3 次元の伝導ネットワークが形成される。このことから G balls の塊の中にある個々の粒子は、一種のメタリックアイランドとみることができる。加えて、 G balls の塊を加圧すると粒子間の表面接触抵抗も減少する。このように、高圧下では G balls は金属的な伝導を与える。

5. 機能材料としての G balls

本研究から、 G balls にみられる“グラファイト層が閉じて空洞の無い構造”においては、グラファイト相の高い伸縮性と高圧力下での安定性をもたらすことが明らかになり、トライボロジーへの応用が期待される。 G balls は 100~500 nm という適切な粒子サイズをもっている。フラーレンのように小さすぎないため、滑り表面の割れ目や窪みの中に入り込みにくい。また、グラファイト層が閉じた構造をとるため、ダングリングボンドはほとんどないと思われる。このため、摩擦を受けたときに、相手の表面への化学反応を抑えることができるだろう。 G balls を固体潤滑剤へ応用すれば、ボールベアリングとして機能することが期待される。 G balls とエンジニアリングプラスチックとのコンポジットの耐摩耗試験によれば、エンジニアリングプラスチックに G balls を加えることで、比摩耗量がエンジニアリングプラスチックのみの場合と比べて 2 桁以上も上昇することがわかった[14]。 G balls の大量合成が実現できれば、今後、複合強化材料や固体潤滑材料としての利用が大いに期待される。

炭素ナノ構造体といえば、水素貯蔵材料としての興味が先行する。一方で、水素を安全に運ぶためには水素を通さない材料、耐水素材料が必要であることも忘れてはならないし、輸送のためには材料の軽量化を考慮しなければならない。 G balls は炭素できているため、金属に比べるととても軽量だ。肝心の水素を通すか？耐水素性があるか？はどうだろう。閉じて空洞のない構造をもつことから、水素の透過がなく、耐水素材料であることが予想される。そこで、水素を圧力媒体に用いたときの構造変化を調べてみた。

G balls の格子パラメーターおよび体積は単調に減少し (Fig. 8)、構造体中に水素を取り込む様子は

Fig. 7. Pressure changes in electronic resistances of G balls and graphite.

Fig. 8. Pressure changes in relative lattice parameters, a/a_0 and c/c_0 , and relative volume V/V_0 of G balls pressurized using hydrogen-gas pressure-transmitting medium.

なく、また、化学変化も起こっていないことがわかる[15]。これは、G balls が閉殻構造をもっているためだ。開いた構造、ポーラスな構造をもつ炭素ナノ構造体では、水素吸蔵による構造体の体積膨張が顕著に観測されるものがある。だから、G balls が圧力下で水素を吸蔵しないということは、とてもポジティブな結果であると言える。水素ストレージの材料としての利用は、これも G balls の大量合成の実現にかかっている。

6. おわりに

本稿では、G balls の高圧物性について、これまでの成果と機能材料としての可能性を紹介した。G balls の2次構造を反映した電子状態が、様々な機能性をもたらすことをご理解頂けたかと思う。そして、圧力は1次構造、2次構造とそれに基づく物性を系統的に変化させることができるため、新規機能性を発見するにあたり、重要なツールになることを示した。G balls の他にも、炭素ナノ構造体にはバルクな結晶にはない2次構造の異なるものが数多くある。炭素ナノ構造体は圧力によって変形しやすく、適切な2次構造を選択してやれば、圧力を使った新規機能探索が期待できる。現在、筆者は、開いた構造をもつナノグラファイトの圧力下での水素吸蔵を調べているところだ。成果は狙い通りだが、詳細な物理を提示するにはもうしばらく時間がかかりそうだ。

謝 辞

本研究は、飯島澄男、古賀義紀、平原佳織、清水克哉、小海文夫、石原正統の各博士との共同研究としておこなったものです。また、ヘリウム、水素ガスの充填および、高圧研究に関わる議論は、中野智志、竹村謙一、谷口尚各博士のご協力を頂きました。お世話に預かりました皆様に深く感謝致します。本研究は、産業技術総合研究所における NEDO のフロンティアカーボンテクノロジー (FCT) プロジェクトの一環として行われたものです。

参考文献

- [1] T. Yagi, W. Utsumi, M. Yamakata, T. Kikegawa, O. Shimomura: Phys. Rev. B, **46**, 6031 (1992).
- [2] S. Scandolo, M. Bernasconi, G.L. Chiarotti, P. Focher, E. Tosatti: Phys. Rev. Lett., **74**, 4015 (1995).
- [3] J.L. Hodeau, J.M. Tonnerre, B. Bouchet-Fabre, M. Núñez-Reguerio, J.J. Capponi, M. Perroux: Phys. Rev. B, **50**, 10311 (1994).
- [4] Y. Iwasa, T. Furudate, T. Fukuwara, T. Ozaki, T. Mitani, T. Yagi, T. Arima: Appl. Phys. A, **64**, 251 (1997).
- [5] J.R. Patterson, S.A. Cateledge, Y.K. Vohra: Appl. Phys. Lett., **77**, 851 (2000).
- [6] J. Tang, L.C. Qin, T. Sasaki, M. Yudasaka, A. Matsushita, S. Iijima: Phys. Rev. Lett., **85**, 1887 (2000).
- [7] F. Kokai, K. Takahashi, D. Kasuya, A. Nakayama, Y. Koga, M. Yudasaka, S. Iijima: Appl. Phys. A, **77**, 69 (2003).
- [8] A. Nakayama, S. Iijima, Y. Koga, K. Shimizu, K. Hirahara, F. Kokai: App. Phys. Lett., **84**, 5112 (2004).
- [9] S. Tomita, T. Sakurai, H. Ohta, M. Fujii, S. Hayashi: J. Chem. Phys., **114**, 7477 (2001).
- [10] S. Tomita, A. Burian, J.C. Dore, D. LeBolloch, M. Fujii, S. Hayashi: Carbon, **40**, 1469 (2002).
- [11] F. Banhart: Phil. Trans. R. Soc. A, **362**, 2205 (2004).
- [12] M. Hanfland, H. Beister, K. Syassen: Phys. Rev. B, **39**, 12598 (1989).
- [13] R.B. Aust, H.G. Drickamer: Science, **140**, 817 (1963).
- [14] M. Ishihara, F. Kokai, A. Nakayama, A. Koshio, T. Shimazu, A. Tanaka, S. Sasaki, Y. Koga: Carbon (submitted).
- [15] A. Nakayama, S. Nakano, Y. Koga, T. Taniguchi: App. Phys. Lett. (submitted).

[2006年5月10日受理]