炭素構造モデルの進化と効用

Progress and effectiveness of structural models of carbons

持田 勲*, 尹 聖昊, 林 成燁, 洪 聖和

Isao Mochida*, Seong-Ho Yoon, Seong-Yop Lim and Seong-Hwa Hong

Recent progress of structural models of carbon materials is reviewed by the classification of structures into nano, and mesoscopic views. The graphitic materials are viewed on the basis of the structural units of hexagon plane, graphite crystal, nano, meso, and macroscopic structural units. Novel 3-dimensional models of mesophase pitch based carbon fibers and carbon nanofibers are proposed by the comprehensive results of SEM, STM, and TEM. Graphitizability of carbon materials is also understood by the concept of structural hierarchy - the domain unit of carbon materials as a restricting boundary of the size development of crystallinity. The diversity of carbon materials in terms of their properties, phase, and applications becomes significant by combining the molecular and structural concepts.

KEYWORDS : Nano, Meso, Micro-structures, Carbon, Graphite

1. 序 論

20世紀末に提唱されたナノテクノロジーは21世紀の新時代を支える原理としてその足場を固めつつある。より高機能材料の超精密加工による超精密デバイスおよび難治病の治療手段などを生みだせることから、ナノ新技術にける期待は大きい^{1), 2)}。21世紀は、生命、エネルギー、情報、環境に関するさまざまな先端技術において、グローバルな競争の世紀でもあることから、これらの分野の基礎となる物質、材料を展望する構造概念の構築と展開を目指すとともに、その原理を共有するナノ技術の進化と効用の早急な樹立と実行とがきわめて重要である。

ナノテクノロジーにかかわる寸法は0.1~100nmであり、原子、分子からなる物質の最小寸法の高次構造または構造単位に対応している。この意味から、ナノテクノロジーは、原子、分子に対して、その組織化された高次集合の基本単位として重視する非量子力学的な物質の究極の基本構造認識に立脚している。構成因子である原子、分子の特性、作動条件によって構成される高次構造が、物質特性の重要な支配因子になる。原子、分子は個々に認知できるものの、個々に単離して利用するときもありうるが、液体や固体状態においては、程度の差はあるが、集合していることから、材料のナノ化は材料微細化のより高い目標ともいえる。したがって、ナノテクノロジーは物質を原子、分子の水準で認識しながら、その組織化された集合が現実の世界で挙動していると考ええる。原子、分子の一義的に規格される集合とその制御によって、特性の集積度が増加し、ナノ材料としての機能を一段強化できる。このような「中間寸法」構造単位が新たに注目されるようになったのは、観測手段の発達と半導体の微細加工がどこまで進展でき

るかの限界による²⁾。炭素材料は、こうしたナノテクノロジーの重要な対象材料・物質であり、21世紀に期待される高機能性への挑戦課題を提供しよう。

炭素材料として従来から扱われる多くは、主にsp²混成軌道状態からなる炭素原子の六角網面から構成される。この意味で黒鉛材が炭素の究極な状態であるが、実際使われる炭素材の多くは六角網面の積層体(クラスター; Cluster)の集合からなる多結晶体である^{3), 4)}。現在まで炭素材の構造は主としてX線回折法(X-ray diffraction; XRD)によるクラスターの大きさ、積層の仕方と完全性に注目してきた^{3), 5)}。近年、こうしたクラスターの集合が形成する「微細組織」に関心が高まり、透過型電子顕微鏡(TEM)による観察が行われ、クラスターの集合による炭素材の多様な構造の解明と物性との関連を探りつつある⁶⁾⁻⁸⁾。しかし、主に二次元的観察であるTEMだけでは、本来的に多様な炭素材の三次元的な集合構造の決定には限界があり、走査型電子顕微鏡(SEM)と走査トンネル型電子顕微鏡(STM)を併せて三次元構造モデルの構築とそれに基づいた構造と物性の相関を探る研究が、一層の高機能を求める時代の要求に応じる方法論になろう。さらに材料の表面が機能と結びついていると同時に、その構造を“表面層”と捉えて明らかにし、第1層から十数層の原子-原子団およびそれらの配列を明らかにするナノ視点を併せもつことが必要である。

筆者らは、こうした最新先端の観察手段をコンバインしたいくつかの炭素材の構造例とそれを三次元モデル化した構造を示し、ナノ/メゾ/マクロ構造とこれら構造間の相関の観点から多様な炭素構造の生成機構を理解するとともに、その理解から各々の用途により適切な炭素構造の設計との効用を考えようとする。

* Corresponding Author, E-mail: mochida@cm.kyushu-u.ac.jp

九州大学先端物質化学研究所: 〒816-8580 春日市春日公園6-1

Institute of Materials for Chemistry and Engineering Kyushu University: 6-1 Kasuga-Koen, Kasuga, Fukuoka 816-8580, Japan

(平成16年10月21日受理, 平成16年10月29日採択)

2. 炭素の構造モデルの変遷

2.1 炭素原子の結合様式と炭素六角網面の積層様式

炭素材料はFig.1⁸⁾に示すように、 sp^2 炭素からなる黒鉛類に加えて、 sp^3 炭素からなるダイヤモンド類、 sp 炭素からはカルビン類が知られている。工学的には、黒鉛類が最も代表的な工業材料である。黒鉛類は、Fig.2に示すように sp^2 炭素の形成する六角網面の積層体である。天然黒鉛は、炭素六角網面が規則的に積層した巨大な単結晶であるが、人造黒鉛には炭素六角網面が一定または不規則的な形で積層した乱層構造 (Turbostratic Structure) の不完全な結晶から構成されている^{9), 10)}。炭素材の処理温度は、こうした炭素六角網面の大きさと積層に影響を及ぼし、高温処理によってクラスターを構成する炭素六角網面の積層が次第に規則性のより高い黒鉛構造へと移行する¹¹⁾。こうした炭素六角網面の積層である黒鉛結晶子 (クラスター) の黒鉛化度はその炭素材のバルクの物性と強く関連することが広く知られているが、バルク炭素材の多様な様式と物性を支えるほかの構造因子にも着目しなければならない。

2.2 結晶子 (クラスター) の集合組織

Fig.1に示す多様な炭素材は、ミクロからナノオーダーでの集合組織の多様性に基づいていることが周知のことである。同時

に、構造形成に伴う気孔の有無、サイズおよび分布も重要な因子である。

ワーレンにより提唱された乱層構造の概念は^{9), 10)}、人造黒鉛の炭素六角網面積層の不完全さに着目し、その定量的表現を目指しており、以後の多くの研究で究明されている。炭素六角網面の積層の乱れを含む乱層構造は、一般的に高温処理によって積層の規則性が向上し黒鉛構造へと移行する。しかし、3000℃までの高温処理を経た炭素でも、出発原料に強く依存して黒鉛構造の発達に大きい差を示す。フランクリンはXRDデータから炭素材が黒鉛化しやすい易黒鉛化炭素と黒鉛化しにくい難黒鉛化炭素に分類し、Fig.3のようなモデルを提示した^{12), 13)}。彼女のモデルは炭素材を二次元で定性的に表現している。炭素六角網面の積層クラスターの集合の視点から黒鉛の形成と物性との相関を議論できる最初の構造モデルである。

クラスター単位を構成する炭素六角網面の大きさや積層の分散、さらにクラスター配列の三次元多様性から炭素の多様性が容易に導かれる。一方、フランクリンモデルにはクラスター配列範囲の規定が見逃されている。XRDを道具にした構造イメージ構築の限界である。いずれにしてもフランクリンのモデルは後に蛋白質の集合構造にも展開されている画期的な概念である。フランクリンモデルは、以後TEMによってさらに検討され、ガラス炭

Bonding Hybridization	Allotropes	Derived and Defective Forms
sp^3	Cubic diamond	Diamond-like Carbon
sp^2	Hexagonal graphite	Poly-crystalline Graphite Carbon Black Activated Carbons Carbon Fibers
sp^{2+e} rehybridization	Fullerene	Bucky Onions Toroidal Structures Acetylene Blacks Nanotubes
sp^1	Carbyne	

Fig.1 Allotropic forms of carbons and their bonding hybridization (Reproduced from ref.8).

Fig.2 General crystal structure of graphite.

Non-graphitizable

Graphitizable

Fig.3 Franklin models of graphitizable and non-graphitizable carbons (Reproduced from ref.12).

(a) Jenkins Model

(b) Shiraishi Model

Fig.4 Structural models of glassy carbon by Jenkins-Kawamura (a) and Shiraishi (b).

素についてジェンキンス¹⁴、白石¹⁵⁾らはFig.4のような三次元モデルを提案している。ジェンキンスは、ガラス炭素の出発物質である高分子のチェーンフォルディング、もつれ構造を強調している。一方、白石は黒鉛系炭素クラスターの集合が細孔をとり囲むモデルになっている。前者は、高分子分子構造の引き継ぎを、後者は炭素クラスターの集合を強調して、ガラス炭素の多孔性や気密性の両立を解明している。両者の視点はいずれも一面の正しさを示しているが、両者を合わせたところに解答がある⁴⁾。

さまざまな炭素の六角網面とその積層による微細構造の存在と構造による物性の発現は認識されてきたが、炭素繊維などと同様に、炭素六角網面で構築される材料であっても出発原料、前処理、紡糸、不融化によって製品構造や物性が変化することが認識され、その原因の解明が要求されている^{3), 4)}。特に、一層高い機能の発現には新しい構造概念が必要になっている。そこで、筆者らはナノ形状、クラスターの視点に立って炭素本来のナノ/メゾ構造の解明とその制御および物性との相関について体系的な整理を試みることにした。

3. 炭素クラスター(結晶子; nm構造), 微細構造(メゾ構造)の生成と制御

3.1 メゾフェーズピッチとピッチ系炭素繊維の構造モデル

炭素材の原料は有機物質である。原料となる有機物は常に炭素原子を骨格とする多数の炭素原子を含む高分子、芳香族炭化水素などの液・固体および炭素原子を含む分子状ガスである^{3), 4)}。炭素材は、こうした原料から気相、液相、固相での反応を通じて生成される。原料中、固体はもちろん液体有機物でも、すでにその

Fig.5 Structural hierarchy of mesophase pitch based carbon fibers - assembly of micro-domains (pleats) and domains.

物質を構成している分子の集合体(ドメイン)をもっている場合が少なくない。有機化合物→炭素の転換プロセスにおいて、原料本来の構造(ドメイン)を一定程度維持しながら、炭素・黒鉛構造へ変わっていくことも想像できるので、有機物をもっている基本単位構造(ドメイン)は分子構造とならんで、炭素材の物性を設計するとき看過できない重要な因子である。炭素材の黒鉛化過程と異なって、有機化合物には無論積層がまったくない場合や状態もあり、構成分子あるいはその一部分が破壊・再配列によって連結したり、再構成されたりすることが多い。その過程で分子秩序の原型をとどめないことももちろんある。

一般に分子の集積体を分子クラスターと定義すれば、クラスター内では非共有結合性分子間相互作用によって、分子クラスターが形成され、その集積によってさらに高次構造が形成されていく。こうした分子のクラスターは高分子ではドメインと呼ばれる¹⁶⁾。その液相固相を問わず、1個のクラスター、あるいは一種のクラスター集積が無限にかつ均一に拡がっていることはなく、むしろ1個のクラスター、あるいは一様のクラスター集積が占める存在領域に対応して、ナノ、メゾ、マクロ寸法の基本単位構造の概念が導入され始めている⁴⁾。クラスターは、必ずしも炭素結晶子を意味することではなく一種の秩序構造である。その厳密さと安定性が多様である炭素材の場合、高温処理により完全結晶子である黒鉛構造を形成することが少なくない。

筆者らは、メゾフェーズピッチ系黒鉛繊維の表面をSEM, TEMおよびSTMを用いて観察し、立体的な多元構造を究明していた。Fig.5にはメゾフェーズピッチ系黒鉛繊維の表面の一連の観察写真を示す^{17), 18)}。高倍率観察では必ずしも全体像が描き切れないが、ピッチ系黒鉛繊維の表面にも微細構造が観察できる。繊維軸方向には、クラスター(炭素六角網面の集合体; ナノ構造)、ミクロフィブリル(ミクロドメイン)、フィブリル(ドメイン; プリーツ構造)などの一連の基本構造単位が明瞭に認められる¹⁸⁾⁻²²⁾。ピッチ系炭素繊維のこうしたクラスター(炭素六角網面の集合

体；ナノ構造)、マイクロフィブリル(マイクロドメイン)、フィブリル(ドメイン；ブリーツ構造)の起源は、原料である液晶ピッチの分子ならびにその高次構造を反映している。

液晶ピッチの温度可変X線回折により、炭素六角積層を定量化でき、その変化を追跡した例をFig.6に示す²³⁾。驚くべきことに、非結晶性の液晶ピッチでもすでに炭素材と類似な分子集合体(クラスター)が認められ、さらにその分子集合は紡糸可能な溶融状態でも縮小されたものの、明瞭にある程度維持されていることがわかる。また構成する分子種(分子分布も異なる)によってその集合体の大きさは影響される。溶融紡糸後の冷却固化化によって、クラスターの積層の高さは回復するが、その回復程度はピッチ原料に影響される。こうしたクラスターの存在と溶融または

Fig.6 Temperature dependence of stacking height in mesophase pitch (MP), (a) methylnaphthalene MP, (b) petroleum derived MP, (c) coal tar derived MP, (d) naphthalene derived MP, and (e) anthracene derived MP.

冷却によるクラスターサイズの変化は、溶融紡糸のとき、クラスターの集合体の基本単位であるマイクロドメイン、その集合体であるドメインのサイズと配列の変化にも影響すると考えられる。メゾフェーズピッチ系炭素繊維の表面に現れる楕円形のマイクロドメインとドメインのブリーツ様配列は、液晶ピッチの溶融、紡糸(延伸と急速冷却)に伴うマイクロドメインおよびドメインの変型と再配列によって発現している。Fig.7には、液晶ピッチの分子からドメイン構造と、液晶ピッチの紡糸・炭素化に伴う構造の再配列をモデル化して示している¹⁸⁾。液晶ピッチ分子の集合体であるクラスターの集まりによってマイクロドメインが形成され、さらにマイクロドメインの集合によってドメインが形成されることを明瞭に示している。こうしたドメイン構造は、紡糸のとき、細いノズルの壁面からのせん断応力により少し楕円形に変型しながら繊維軸方向にフィブリルを形成する。ドメインの節は液晶物質の独特ブリーツ様配列を反映して形成される。

一般的に、炭素材は、ドメインの境界によって分離されている。炭素材においてドメインは一般の高分子または有機物のドメインとは異なって、ドメインが融着または融合によってさらに拡大できる高次構造である。つまり、炭素材のマイクロドメインは原料高分子または有機物のドメインを反映しているが黒鉛化過程を通して融合し得ることが特徴である。液晶以外の一般高分子は通常約5nm大きさのドメインをもっているのに対して、炭素材のマイクロドメインは熱処理による収縮を考慮して、約5nmほどの大きさを有し、ほぼ一致する。液晶ピッチは、等方性および熱硬化性樹脂の有機物と異なって、マイクロドメイン単位が部分的に組織を共有(部分融着または融合)した大きいドメインを形成する(Fig.8)。熱処理によるクラスターの成長は、構造の境界であるドメインによって明確に制限されるので、ドメインのサイズは20~70nmである液晶ピッチから調製されたメゾフェーズピッチ系炭素繊維は

Fig.7 Formation mechanism of the graphitized fiber from liquid crystal mesophase pitch (from ref.17).

Fig.8 Nano-, meso-, and macro-structural models of mesophase pitch and its derived carbons.

Fig.9 Glass transition of mesophase pitch comparing to polymers.

2800℃以上の高温処理によってクラスターのサイズが70nmまで成長できる。このような部分融合したマイクロドメインが集合し、形成するドメインをもつ炭素材は易黒鉛化性炭素材であり、高温処理によって大きい黒鉛結晶をもつ黒鉛構造が発達できる。

液晶ピッチの加熱・冷却における機械的・熱的变化を追跡してみると、軟化点の約2/3の温度域にFig.9に示すようにガラス転位が認められた^{24), 25)}。したがって、ガラス転位点と軟化点の間の温度で、紡糸したピッチ繊維を熱処理すれば、分子ブラウン運動は許容するものの、軟化による形状破壊などの巨視的変型は起こらないアニールが可能となる。筆者らは、アニール処理による炭素六角網面の積層変化とその単位の充填の向上が認められる。Fig.10に示すように、紡糸のとき、遠心と急冷によって縮小されたクラスターのLc値がアニールによって修復されることがわかる²⁶⁾⁻²⁸⁾。こうした炭素六角網面の積層の修復は、熱処理による高黒鉛化度の獲得にも直結している。

フランクリンが提唱したように、同一方向に配列したクラスター芳香環群が融合成長して、大きな炭素六角網面を形成する。ここで黒鉛結晶子の大きさの限界は、クラスターの同一方向配列の領

Fig.10 Thermal reversibility of stacking in the mesophase pitch.

域、つまり液晶ピッチの場合マイクロドメインが融着集合し形成したドメイン単位となる。マイクロドメインの配列がドメインの配列と厳密に同一の領域になっている場合もあり、この場合ドメインの成長もありうる。黒鉛の結晶パラメーターLcおよびLaは同様の機構で成長するが、一般的にドメインの形状・配列は紡糸によって変化し、それによって結晶子の形状が決定される。熔融紡糸は前述したようにドメインの繊維軸に沿う配向配列を導入するが、同時にクラスター寸法は低下する。アニールによりクラスターの寸法は回復するが、その際ドメイン配列は固定している。

3.2 ガラス炭素の構造モデル

ガラス炭素は、Fig.11にモデルで示すように基本的には炭素ドメインのランダムな集合である⁴⁾。ガラス炭素の構成しているマイクロドメインは、メゾフェーズピッチの場合と異なってマイクロドメインの部分融着・集合によるさらに大きいドメインへの成長がほとんど認められない。したがって、通常のガラス炭素では、マイクロドメインとドメインのサイズがほぼ一致する。このため、ガラス炭素はどんなに高温処理を行ってもマイクロドメインのサイズである5nm以上の黒鉛結晶子(La, Lc)への成長は見られない。最近、筆者らは、Fig.11に示すように、熱硬化性樹脂の炭素化熱処理の過程でマイクロドメインの一部が部分的に融着してさらに大きいドメインを形成できることを発見した。つまり、マイクロドメインのサイズより大きいドメインの形成が可能なガラス炭素は高温熱処理により5nm以上の結晶子が形成できる。こうした、前駆体である熱硬化性樹脂の炭素化途中の部分融着あるいは微視的軟化の程度は、オリゴマーの分子、分子量、硬化剤の種類と量、硬化

Fig.11 Microdomain and domain in glassy carbon and the formation mechanism.

条件などによってある程度の調整ができ、ドメインの拡大が可能になることを見出した²⁹⁾。

このランダムなドメインの起源は熱硬化樹脂前駆が三次元ネットワークに連結されたオリゴマーの集合に起因する。原料である熱硬化性樹脂は、反応温度に従って有機オリゴマー→主鎖の破壊／再配列による芳香族分子化→不完全な炭素六角網面の形成→熱処理による黒鉛化の反応過程を経てガラス炭素に至る。

ガラス炭素前処理におけるクラスターの配列は、黒鉛系炭素とは異なりきわめて疎の充填になっているので、クラスター間に多量の空隙がある。ナノ空隙と呼べる空間である。ここで空間を囲むクラスターが小さく、かつランダムに充填していることが、ガラス炭素の気密特性にとって特徴的な構造である。マイクロドメイン単位の大きさおよび配列によってその間隙に生じるメソ細孔が決定される。700℃以上の熱処理では、クラスターの成長が限定された領域内で黒鉛化が進む。こうした気孔構造は、マイクロドメインの部分融着と高温処理によるドメインの収縮によって1200℃以上の熱処理を経たガラス炭素では急激に消滅する。さらに、低炭素化収率を与える多量の揮発分発生は、気泡孔を導入するが、固相からの揮発分の発生は、同時にランダムに配列したドメインの等方的な収縮をもたらし、ナノ空隙の存在にかかわらず、高い気密性が得られる。

3.3 炭素のメゾ構造と黒鉛化特性との関連

炭素材は、分子（炭素六角網面）→クラスター（分子の集合；ナノ構造）→マイクロドメイン（クラスターの集合；メゾ構造）→ドメイン（マイクロドメインの集合または融着；メゾ構造）→マクロ構造（粒子、繊維など）のヒエラルキー構造単位とそれらの相関によって形成されている。炭素材の六角網面の積層乱れからなる不完全黒鉛構造は、高温処理に伴ってクラスターを構成する六角網面の積層様式が次第に規則性のある黒鉛構造へと移行するが、炭

素材によっては、黒鉛化熱処理（通常2200℃以上の熱処理）を経ても黒鉛結晶子の発達に大きい差を示すものが多い。これに対し、フランクリンが黒鉛化しやすい易黒鉛化炭素と黒鉛化しにくい難黒鉛化炭素に分類し、クラスター配列モデルから原因を説明したことはすでに述べた（Fig.4）。フランクリン以外に多くのTEMに基づく難黒鉛化性炭素の構造を研究した例はあるが^{6), 7), 14)}、炭素材の難・易黒鉛化特性の差についてまだ定量的に明瞭な原因は把握していない。前駆体による難・易黒鉛化性の把握が一般的である。つまり、液晶ピッチ、ニードルコークなどは易黒鉛化性炭素原料、熱硬化性樹脂、セルローズなどは難黒鉛化性炭素原料などである。しかし、こうした分子モデルまたは原料による分類からは、炭素材の熱処理による黒鉛化特性の変化と因果関係は明瞭には理解できない。ここにメゾ構造理解の必要性がある。

上記したように、液晶ピッチとガラス炭素は同じ大きさ（約5nm）のマイクロドメインをもつが、マイクロドメインが形成するドメインの大きさが異なる。液晶ピッチは、Fig.7に示すように、約10～20個のマイクロドメインが部分融着によってマイクロドメインより10倍程度大きいドメインを形成するのに対して、ガラス炭素の原料である熱硬化性樹脂は、炭素化過程で1～5個のマイクロドメインの部分融着によりドメインを形成する（Fig.11）。熱処理による炭素結晶子の発達は、ドメイン構造の境界内で制限される。つまり、炭素材のメゾ構造を形成している不完全なクラスターは熱処理とともに完全な黒鉛構造に移行するが、その発達はドメインのサイズで制限される。こうした理解から、難黒鉛化性原料と知られている熱硬化性樹脂でも、ある手段でマイクロドメインの部分融着を強化させ、さらに大きいドメインが形成できれば、高温熱処理によって高い黒鉛化度が得られることが期待できる。炭素材の原料と製造プロセスの制御によるドメインサイズの制御は熱処理による黒鉛化構造の発達を決める鍵となる。

4. カーボンナノファイバー (Carbon nanofiber ; CNF) の調製と構造

フラレン³⁰⁾とカーボンナノチューブ (Carbon nanotube ; CNT)³¹⁾が報告され、炭素構造および特性の新しい可能性を示し、ナノ炭素に対する関心と期待が寄せられている。sp²炭素でありながら、ヘキサゴン・ペンタゴンの組み合わせで形成されるフラレンの構造およびナノサイズの曲面をもつCNTの構造は炭素の新規同素体として構造化学的な意義にとどまらず、優れた物理・化学特性を示して、ナノ材料の研究を先導してきた。CNTには、黒鉛のヘキサゴナル平面の一層が巻いた単層CNT (SWCNT)と多数のヘキサゴナル平面が同心円状の多層CNT (MWCNT)がある³²⁾。SWCNTは一般的に何本が集まって束で存在する場合が多く、また外部の刺激でMWCNTに変化しやすく、比較的不安定な物質である。

CNTの構造および特性の認識に伴い、繊維状カーボンあるいはウィスカー炭素などと呼ばれてきたカーボンナノファイバー (以下、CNF)が、炭素ナノ材料の多様でかつ明確な形態を提供する材料群として注目され始めた。1889年には早くも金属坩堝壁面に炭素含有気体から生成した繊維状炭素の報告³³⁾、1950年代からは、炭化水素の関連高温プロセスで反応器、管の閉塞や被覆する深刻な障害として、その生成抑制に関する研究が本格的に行われた³⁴⁾⁻³⁹⁾。この時期、CNF生成機構に関する研究は、現在のCNFやCNTの触媒気相合成法の重要な礎石になった。

4.1 CNFの調製と構造の多様性

CNFの製造に対しては、アーク放電法、レーザーアブレーション法、CCVD法 (Catalytic chemical vapor deposition, 触媒を用いた化学的気相成長法)などのさまざまな方法が知られている³²⁾。それらの中で工業的に最も大量合成に向いている方法がCCVD法である。CCVD法では、触媒、炭素源および反応条件の最適化によって、多様なCNFの選択的大量合成も可能である³⁸⁾⁻⁴⁰⁾。

従来、CNFの構造は、黒鉛単結晶のナノサイズの一例として認識され、黒鉛層の繊維軸に対する並び方による組織の分類が一般的である。Fig.12に示すように、黒鉛層が繊維軸に垂直のプレー

ット、傾斜しているヘリングボーンおよび平行になって中空をもつチューブラーの3種類に大別されている。このような組織の分類では⁴⁰⁾、CNTはチューブラー型CNFに相当する。これらの組織に加えて、チューブラー型CNFに節ブリッジが規則的/非規則的に存在しているバンパー (竹) 型CNF⁴¹⁾およびプレートレット型の黒鉛積層に規則的な屈曲があるアコーディオン型CNF⁴²⁾など多様なCNFが見出され、選択合成されている。

CNFの組織の判断には透過電子顕微鏡 (TEM) が有力な道具である。しかし、CNFの正確な立体構造を描くためには、二次元的な断層TEM像とともに、走査電子顕微鏡 (SEM) および走査型トンネル顕微鏡 (STM) などの多様な観察によって総合的に考える必要がある。たとえ、筆者らはTEM像ではチューブラー型あるいはバンパー型と見られるCNFがtilting法を加えたTEMおよび高分解能SEMの観察の結果、相似な2本のフィブリルが集合し、フィブリル間の空洞が外部に開放されている繊維、いわゆる、双胴CNF (duplex CNF)を発見した (Fig.13)⁴³⁾。

CNFの生成に関しては、合成触媒の作用状態、作用機構が微視的

Fig.13 Novel duplex carbon nanofibers, their selective synthesis and structural models.

Fig.12 TEM and SEM images of typical three types of catalytically grown carbon nanofibers : platelet type from CO over Fe, herringbone type from Ni over ethylene, and tubular type from CO over Co.

には不明であり、CNF生成段階の中間体を確実に把握することは、現在の水準ではまだ難しいので、生成機構には多くの未解明点が残っている。しかし、一般的に信じられている生成機構は、炭素源のある触媒結晶面への吸着および分解、吸着した炭素の触媒結晶への溶解および拡散、拡散した炭素のほかの触媒結晶面への蓄積や成長の3段階で分けられる^{38), 39), 44)}。その中、触媒結晶への溶解および拡散が速度制御段階であり、さまざまな金属種と炭素間との相互作用がCNF生成活性と深く関係し、さらに触媒結晶格子の寸法および形態がCNFの寸法や構造単位の設定にも深く関連していると推測している。

プレートレット、ヘリングボーンやチューブラーの組織は、反応条件と炭素源種と触媒粒子の組み合わせが決める触媒の作用形態に従って選択的に生成する³⁸⁾⁻⁴⁰⁾。単一触媒の表面からヘキサゴンが積層成長したプレートレット、繊維軸に対しある角度で傾いた2種のヘキサゴン層からなるヘリングボーン、成長繊維の軸に対して触媒の横断面からチューブラーが形成する。しかし、こうした繊維構造が決定する炭素源と触媒の相互作用にも多くの未解明な点が残っている。

4.2 CNFのメゾ構造単位と立体構造

CNFがナノサイズの黒鉛単結晶の一例とすれば、理想的には繊維長に相当する大きな結晶が期待される。しかし、X線回折結果では、繊維長の結晶は認められない⁴⁵⁾⁻⁴⁸⁾。特に高い黒鉛化度のプレートレット型CNFの場合、層間距離(d_{002})は天然黒鉛に近い数値を示すにもかかわらず、(002)面積層の高さは平均繊維長さよりずっと短い。2800℃で黒鉛化した後、TEM像および電子回折では黒鉛層の配列が相当に改善されたことが明確ではあるが、X線回折の変化は少ない^{47), 48)}。

最近、筆者らはCNFの構造を詳細に調べたところ、CNFを構成するメゾ寸法の構造単位が存在することを見出した^{47), 48)}。STM観察の結果、プレートレット、ヘリングボーンおよびチューブラー型CNFのいずれも直径約2.5nmの棒状単位が集合組織化した構造をとっている。その棒状単位の並び方によってCNFの組織が

決められている(**Fig.14**)。黒鉛化すれば、その構造単位がより鮮明に見られる。黒鉛化したCNFをTEMでみると、8~10層ヘキサコナル単位の端がループを形成して、閉じられている⁴⁵⁾⁻⁴⁸⁾。STMの観察では、そのループ端が棒型構造単位のキャップになっている。さらに、物理的な衝撃により単離された棒状単位がTEM観察され、CNFの中間構造単位が存在することを再確認した

Fig.15 Separation of carbon nano-rods from graphitized platelet carbon nanofibers.

Fig.16 A conceptual model of structure of carbon nano-rod and its assembly - carbon nanofibers.

Fig.14 STM images of three types of carbon nanofibers: assemblage of carbon nano-rods.

Fig.17 KOH activation of carbon nanofibers - the structural changes.

(Fig.15)。その構造単位は、MWCNTに類似した、炭素六角網面4～5枚からなる六角柱であるが、中空ではない (Fig.16)。

CNFの多様な組織はこうした棒状の構造単位の多様な集合・形態に依存しているが、いずれにしても触媒の形態に由来すると考える。しかし、六角柱単位が形成することが炭素の特有本質であるか、触媒の属性であるかの根本的な命題は明らかでない。しかし、メゾ寸法の構造単位を基礎とするCNF構造の新概念は、CNFの構造および物性の発現に対してより精巧な設計・制御が可能であり、特性を考える際にもこれまでの構造に依存する固定的な思い込みを改め、巨視的および微視的構造のイメージに沿って、柔軟に発想すべきことを示唆している。

一方、CNFをした合成後処理でもCNFの構造および表面の修飾、改質が可能である。炭素材を水酸化カリウムなどの薬品賦活で細孔の発達を誘導し、表面積を拡大できることはよく知られている。ヘリングボーン型CNFをKOH賦活すると、層内に独特な細孔が発達して、表面積が増加する^{49), 50)}。その活性化CNFの構造はヘキサゴナル平面の部分消失によって、梯子型の新しい構造を示す (Fig.17)。構造単位の見れば、六角柱単位を分離する賦活が起きている。無論、賦活し過ぎると、繊維状の形を失って、既存の活性炭と類似したナノ単位粒子の集合した炭素材になり、1200～1700m²/gの高い表面積を示す⁵⁰⁾。

黒鉛化によって、CNFの表面端 (端面) はループ状で閉じられ、表面積が1/3になる。そのループの頭は六角柱状構造単位の先端に相当する。黒鉛化したCNFをボールミリングのような物理的外部衝撃を加えれば、六角柱の構造単位の配列が乱れ、ループの一部が壊れて、表面積が少し増加する。黒鉛化したCNFを硝酸で酸化すれば、ループ状キャップがほぼ十分に除去されて、炭素六角網面の自由端が現れ、表面積が合成した状態のCNFの2/3まで回復する⁴⁸⁾。CNF合成後のさまざまな処理によって、それに対するバルクおよび表面構造が変化する (Fig.18)。したがって、それぞれの処理による構造の変化は、構造単位の組織化集合としてCNF構造を認識し、個々の単位構造とその集合が同時に変化すること

Fig.18 Surface modification of platelet carbon nanofibers.

によって、CNF構造の全体が変化すると理解すべきである。炭素六角網面の自由端は基底面より大きな表面積と反応性を与える。

4.3 CNFの応用とこれからの展開

CNFはその寸法、結晶性、表面積、導電性などの特徴から広い分野に高い機能が期待され、導電性複合材料、電子放出源、熱伝導材料、半導体材料にはグラフェンシートが繊維軸方向に伸びたチューブラーが適していると考えられているが、まだ商業化が実現された成功事例がない。CNFは比較的に高価な素材であるため、用途に応じた最適な構造を選択的に合成していく必要がある。このためには、現在のところ実現できない新規または革新的な物性の発現が要求される。CNFの構造が多様であるのに、CNTだけに注目が集まり、その用途を無理やりに開発しようとしても限界がある。そのような観点から、多彩な構造と物性制御の最適化が可能なCNFの中から、修飾によって最適物性が発現するナノ繊維を選択すべきである。CNFのメゾ単位に基づいた構造の新概念は、CNFの構造の正確な理解と同時に、実際の応用においても最適な構造や物性の設計や合成法の制御にきわめて有用である。応用に必要な物性を発現できる構造をこれまでの行きがかりに拘束せず、もう一度原則に立って柔軟に考え、実用化に必要な諸因子を同時に解決できるCNFを選択し、その用法を考案すべきである。一例をあげれば、一方向に配列したCNTによる電子放出

(Field emission) が注目されている⁵¹⁾。CNTの高密度配列あるいは放電点の高密度化が工業的な大量生産において疑問があるとするれば、この目標に合致したCNFを微細構造から考慮して選べば、容易な構造制御ができる。構造イメージを正確に描いたアプローチをもう一度考えるべきであろう。

5. 炭素材の生成過程と多様性の発現

種々の原料有機物から固体炭素材への変換は、気相、液相あるいは固相のいずれの相でも進めることができるが、生成する炭素材の特徴が反応相に大きく影響される。したがって、目的とする炭素材を調製するためには、反応相のいずれかを実現する。原料はもちろん炭素化条件を選択することが重要である³⁾。Fig.19には、主な炭素材の調製における炭素化反応の処理温度に伴う分子構造の変異、ナノ/メゾ構造の特定と変異を反応相に分けて纏めた。

熱処理温度の上昇に伴う炭素化反応系における生成体を見るとFig.19の左部ようになる。反応相の種類によって、各種の化学的、物理的変化の起こる温度などの条件が異なる。液相反応では、温度による分子種、分子集および相の変化の追跡がかなりできるので反応過程の分子種の変化はほかの相に比べて進んでいる。これに対して、気相反応は気相から直接固相へあるいは大小の液滴相を経由して炭素体になる。触媒存在下の繊維状ナノ炭素の生成は前者の場合であり、触媒が存在しなければ熱分解炭素が析出する。カーボンブラックの製造は後者の場合である。両者とも反応速度が速く、中間体の捕捉、さらに生成機構の解析も容易ではない。一方、固相炭素化では、常に固相であるため、分析手段が限定されて、化学反応論的解析は容易ではない。

図に示すように、600℃以下で形成される芳香族を主とする不完全な結晶あるいは微小結晶の集合した炭素は650～950℃の炭素化過程で主に sp^2 混成軌道の炭素六角網面を形成し、網面内の欠陥を減らしながら成長し始める。1200～1500℃の炭素化過程では、クラスターを構成する炭素六角網面の成長によってクラスター内の積層増加が始まる。クラスターは2200～2500℃の黒鉛化過程で三次元的規則性をもつようになり、黒鉛構造が生成する。人造黒鉛が天然黒鉛のように完全な無限大の平板状の炭素六角網面を形成するためには、黒鉛結晶子の成長を防げるドメイン構造の壁を破壊しなければならない。この構造は有機物原料から炭素の形成時に引き継がれる単位であり、単位間のバリアーは固相の原子の熱運動によって超えることはできない。これを逸脱するには、相当の圧力と高温処理が不可欠である。HOPG (Highly oriented pyrolytic graphite) の製造がその例である。

原料有機物のメゾ構造を物理的、化学的に修飾して、固化により固定、熱溶解性を低下させて炭素化すれば、原料有機物のメゾ構造を炭素構造に取り込むことができる。形状のみならず微細構造がここで固化し、三次元ネットワーク状が形成されれば、熱硬化型炭素前駆体になる。一方、固化しても熱溶解性が低下していなければ、不融化と称する化学的に熱硬化性を導入する。こうした熱硬化は炭素材のニアシェープ製造として、微細構造制御の有力な方法である。熱硬化性自体が三次元ネットワーク構造に立脚すれば、炭素化は三次元ネットワークを切断して芳香族形成とその積層によるクラスター形成の過程である。したがって、熱硬化性材料であってもこの2つの変化が並行する条件によって、少なくとも局所的には一種の熔融状態を経る。このことを利用

Fig.19 Schematic diagram of carbonization and graphitization in terms of phase, structural change, and corresponding bulk forms on the basis of the structural unit concept (parts of 'Molecular Structures' are cited from ref.6).

して、炭素の多様性が一層増加する。

最近、筆者らは、鉄を触媒として600℃で一酸化炭素と反応させることによって、黒鉛結晶子のパラメーターが非常に高い(La(110)=28nm, Lc(002)=22nm) Platelet CNFの合成に成功している⁵²⁾。こうしたCNFは、触媒の面に沿って成長する炭素六角網面が積層して黒鉛を形成すると推定しているが、触媒黒鉛化機構がどのように作用するかは明らかではない。

6. 結 論

本論では、炭素構造をヒエラルキーとして把握することによって、sp²炭素原子からなら多様な構造が想定できることを示した。この構造は、原料の構造、原料の炭素化前処理、炭素化、黒鉛化によってきわめて多様に制御できる。そこでの物理的、化学的あるいは触媒化学的な条件設定により、炭素材の特定構造実現の選択性も向上できる。こうした多様な構造を正確に認識し、その結果として発現する特性に最適な応用を考えることによって、機能性を最大かつ無理なく発現できるはずである。

本節で含めなかった炭素材の多孔性、表面、さらにヘテロ原子を取り込むことによって、炭素の多様性が一層拡大する。多様の中で最適材料を選択することで、炭素材が人類に新たな恩恵をもたらすことが可能になろう。

文 献

- 川合知二, ナノテクノロジー極微科学とは何か (PHP新書237) (2003) PHP研究所, 東京.
- 持田 勲, 田中 敦, 尹 聖昊, 光来要三, 高压ガス **41** [2] (2004) 10-18.
- 持田 勲, 炭素材の化学と工学 (現代応用化学シリーズ 3) (1990) 朝倉書店.
- I. Mochida, *TANSO* **2001** [No.200] 206-216.
- 日本学術振興会第117委員会, *TANSO* **1963** [No.36] 25-34.
- A. Oberlin, *Carbon* **22** [6] (1984) 521-541.
- A. Oberlin, High-Resolution TEM Studies of Carbonization and Graphitization, In: Chemistry and Physics of Carbon, Vol.22 (P. A. Thrower, Ed.) (1989) Marcel Dekker Inc.
- X. Bourrat, Structure in Carbons and Carbon Artifacts. In: Sciences of Carbon Materials (H. Marsh and F. Rodriguez-Reinoso, Eds.) (2000) pp.1-97, Universidad de Alicante.
- B. E. Warren, *J. Chem. Phys.* **9** (1934) 551-558
- J. Biscoe and B. E. Warren, *J. Appl. Phys.* **13** (1942) 364-371.
- A. Oya, *TANSO* **1988** [No.132] 32-43.
- R. E. Franklin, *Proc. R. Soc. Lon. Ser.-A* **209** [1097] (1951) 196-218.
- R. E. Franklin, *Acta. Crystallogr.* **4** [3] (1951) 253-261.
- G. M. Jenkins and K. Kawamura, Polymeric Carbons (1976) Cambridge University Press.
- 白石 稔, 改訂炭素材料入門 (1984) p.33, 炭素材料学会.
- S. M. Allen and E. L. Thomas, The Structure of Materials (1999) John Wiley & Sons, New York.
- S.-H. Yoon, Y. Korai and I. Mochida, *Carbon* **32** (1994) 1181-1186.
- S.-H. Yoon, Y. Korai, I. Mochida, K. Yokogawa, S. Fukuyama and M. Yoshimura, *Carbon* **34** (1996) 83-88.
- Y. Korai, S.-H. Hong and I. Mochida, *Carbon* **36** (1998) 79-85.
- Y. Korai, S.-H. Hong and I. Mochida, *Carbon* **37** (1999) 203-211.
- I. Mochida, S.-H. Yoon, N. Takano, F. Fortin, Y. Korai and K. Yokogawa, *Carbon* **34** (1996) 941-956.
- I. Mochida, S.-H. Yoon and Y. Korai, *Chemical Record* **2** (2002) 81-101.
- Y. Korai and I. Mochida, *Carbon* **30** (1992) 1019-1024.
- 梁好晶, 尹 聖昊, 古来要三, 持田 勲, 炭素材料学会年会 (2001).
- I. Mochida, H. Yang, S.-H. Yoon, Y. Korai and O. Katou, 117 Committee, JSPS, Nagano (2001).
- H. Yang, S.-H. Yoon, Y. Korai, I. Mochida and O. Katou, *Chemistry Letters* **6** (2002) 574-575.
- H. Yang, S.-H. Yoon, Y. Korai, I. Mochida and O. Katou, *Chemistry Letters* **32** (2003) 168-169.
- H. Yang, S.-H. Yoon, Y. Korai, I. Mochida and O. Katou, *Carbon* **41** (2003) 397-403.
- I. Mochida, C. Ku and Y. Korai, *Carbon* **39** (2001) 399-410.
- H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl and R. E. Smalley, *Nature* **318** (1985) 162-163.
- S. Iijima, *Nature* **354** (1991) 56-58.
- M. Yumura, Synthesis and purification of multi-walled and single walled carbon nanotubes. In: The Science and Technology of Carbon Nanotubes (K. Tanaka, T. Yamabe and K. Fukui, Editors) (1999) pp.2-13, Elsevier, Amsterdam.
- T. V. Hughes and C. R. Chambers, US Patent 405480 (1889).
- D. L. Trimm, *Catal. Rev.* **16** [2] (1977) 155-189.
- J. R. Rostrup-Nielsen and D. L. Trimm, *J. Catal.* **48** [1-3] (1977) 155-165.
- C. H. Bartholomew, *Catal. Rev. -Sci. Eng.* **24** [1] (1982) 67-112.
- R. T. K. Baker and P. S. Harris, The formation of filamentous carbon. In: Chemistry and Physics of Carbon. Vol.14 (P. L. Walker and P. A. Thrower, Editors) (1978) Marcel Dekker, New York.
- N. M. Rodriguez, *J. Mater. Res.* **8** [12] (1993) 3233-3250.
- K. P. De Jong and J. W. Geus, *Catal. Rev. -Sci. Eng.* **42** [4] (2000) 481-510.
- N. M. Rodriguez, A. Chambers and R. T. K. Baker, *Langmuir* **11** (1995) 3862-3866.
- D. C. Li, L. M. Dai, S. M. Huang, A. W. H. Mau and Z. L. Wang, *Chem. Phys. Lett.* **316** [5-6] (2000) 349-355.
- 林 成燁, 尹 聖昊, 光来要三, 持田 勲, Fe-Ni触媒を用いたアコーディオン炭素ナノファイバーの選択的合成, 第29回炭素材料学会年会 (関西大学) (発表番号: 3B08) (2002) pp.360-361.
- 東 晶乃, 尹 聖昊, 洪 聖和, 持田 勲, H.-K. Jung, Duplex カーボンナノファイバーの合成及び構造解析, 第30回炭素材料学会年会 (千葉大学), (発表番号: 1B14) (2003) pp.74-75.
- R. T. K. Baker, M. A. Barber, P. S. Harris, F. S. Feates and R. J. Waite, *J. Catal.* **26** [1] (1972) 51-62.
- H. Murayama and T. Maeda, *Nature* **345** (1990) 791-793.
- P. E. Anderson, S.-H. Yoon and N. M. Rodriguez, Abstr Pap Am Chem S 147-IEC Part 1 (20 Aug.) (2000) 220.
- S.-H. Yoon, S. Lim, S.-H. Hong, I. Mochida, B. An and K. Yokogawa, *Carbon* (2004) in press.
- S. Lim, S.-H. Yoon, I. Mochida and J.-H. Chi, *J. Phys. Chem. B* **108** [5] (2004) 1533-1536.
- E. Raymundo-Piñero, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, S. Delpeux, E. Frackowiak, K. Szostak and F. Béguin, *Carbon* **40** [9] (2002) 1614-1617.
- S.-H. Yoon, S. Lim, Y. Song, Y. Ota, W. Qiao, A. Tanaka and I. Mochida, *Carbon* **42** (2004) 1723-1729.
- W. I. Milne, K. B. K. Teo, G. A. J. Amaratunga, P. Legagneux, L. Gangloff, J.-P. Schnell, V. Semet, V. Thien Binh and O. Groening, *J. Mater. Chem.* **14** (2004) 933-943.
- A. Tanaka, S.-H. Yoon and I. Mochida, *Carbon* **42** [3] (2004) 591-597.