

炭素材料からナノカーボンまで

SAITO Riichiro

齋藤 理一郎

東北大学大学院理学研究科・教授

21世紀は炭素の時代といわれている。ナノチューブやグラフェンは新時代を代表するナノカーボン材料であり、さまざまな基礎および応用研究がおこなわれている。一方太古の昔から、炭素は人類にとって大事な元素であった。ここでは、炭素だけでできている物質について、どのような種類があり、どのように応用されているか、さらに炭素材料の性質がどのような原理に基づいているか、についてお話しする。

1 ダイヤモンドとグラファイト

炭素は原子番号6の元素であり、1個の原子に6個の電子をもつ。6個の電子は、低いエネルギーから順に1s原子軌道に2個、2s軌道に2個、2p軌道に2個存在する。2つの炭素原子間のC-C結合は、各炭素原子から価電子1個が供出され、1つの結合性分子軌道に2個電子が共有することで実現する。共有結合である。このC-C結合によって炭素は炭素原子だけで、いろいろな形の物質を作る。同じ元素でできた異なる物質を同素体というが、炭素の同素体として、天然にはダイヤモンドとグラファイトがある。

ダイヤモンドは、高価な宝石としてなじみが深い。人工的にも高温高压合成や化学気相成長（Chemical Vapor Deposition, CVD）で合成することが可能である。人工ダイヤモンドは、最も硬い鉱物としてカッターの刃先のコーティング材料として広く用いられている。硬いものを研削・研磨する工業的応用の方が、宝石よりも利用価値が高いし、流通量も多い。またダイヤモンドは、金属より高い熱伝導特性を持つ。一般に、熱伝導が大きい物質は銀や銅などの金属であり、熱伝導は自由電子が担っている。一方ダイヤモンドは絶縁体であり、熱伝導は格子振動が担っている。

グラファイトは、原子の層が重なってできた層状物質である。1枚の原子層は炭素原子の六方（蜂の巣）構造からなる平面である。この1原子層をグラフェンと呼ぶ。層と層の間の相互作用は弱く、層がずれるように動かすことができる。例えば、鉛筆の芯にはグラファイトが含まれているが、鉛筆を紙の上で動かすと摩擦で原子層がずれて、黒い線が描かれる。ちょうどトランプで手品をするときに、テーブル上でカードを滑らせて広げるような感じである。

また、セロハンテープをグラファイトに押しつけて層をはがすことができる。はがれた薄い層に別のテープを押しつけ、はがす操作を繰り返すと最後は1層のグラフェンにまでなる。たった1層の原子層になったかどうかは、光学顕微鏡で層数に比例した濃淡として観測できる。実際1層のグラフェンは光を2%吸収し、2層なら4%と、10層以下の層数を直接確認することができる。この単純な発見が実に2010年のノーベル物理学賞につながった。この方法で得られたグラフェンには、室温で量子効果がみられるという顕著な性質があり、人類がかつて経験したことがないような驚異的な性能が次々と見出された。

グラファイトは、このほかに磁石に反発する反磁性の性質が大きいことでも知られている。例えば、高価なシャープ芯は高品質のグラファイトが用いられているので、強い磁石の上に浮かせることができる（図1）。これも室温で起きる量子効果の1つである。

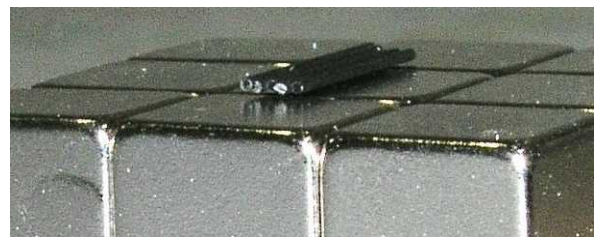


図1：磁気浮上した高級シャープ芯（筆者撮影）。安定して浮上させるために、NSを反転した磁石を並べている。

2 結晶でない炭素

ダイヤモンドとグラファイトは、炭素の結晶である。ダイヤモンドは結合の手が4つでできた3次元結晶であり、グラファイトは結合の手が3つの2次元結晶である。結合

の手が2つの1次元結晶もあり、ポリインと呼ばれる。従来ポリインは理論上の物質と考えられていたが、最近ではカーボンナノチューブの円筒の内部（真空）で、ポリインを合成することで安定に存在させることができる。炭素原子の結合の手の数が4, 3, 2と自由にとることができるのは、それぞれ2s軌道と3, 2, 1個の2p軌道で sp^3 , sp^2 , sp 混成軌道を作るからである。例えば2s軌道と1個の $2p_x$ 軌道からxの正の方向に伸びた sp 混成軌道ができる（図2）。伸びた先にある炭素原子と共有結合を作るのにエネルギー的に有利である。

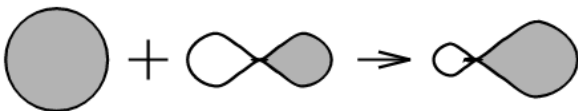


図2：混成軌道。2s軌道と $2p_x$ 軌道を足すと、xの正の方向に伸びた軌道ができる。（黒い部分が+、白い部分が-の符号）

2p軌道が3方向あることで、2p軌道をうまく混成すると、任意の方向に結合の手を伸ばすことができる。（4本すべてを同じ方向に伸ばすことはできない。）近接する原子の位置に応じて、混成軌道を作り軌道を伸ばし、強い共有結合（ σ 結合）を作る。使わなかった2p軌道は、 π 電子として弱い共有結合（ π 結合）を σ 結合に加えて作り、二重結合（ $C=C$ ）や三重結合（ $C\equiv C$ ）を作る。

大きなダイヤモンドやグラファイトの天然結晶は、大変希少で貴重なものである。それは、炭素の融点が物質最高（4000度）であることと関係している。一般に結晶を作る場合、物質の融点より高い温度からゆっくり温度を下げ、大きな結晶成長を促す。しかし炭素の場合は、特殊な場合を除いては、融点以下で結晶が作られる。この場合、炭素原子は熱振動しながら近隣の炭素原子と結合するが、低温では結晶の方向でない準安定な状態で混成軌道を作り σ 結合を作るので、きれいな結晶ができにくい。このため炭素材料と呼ばれる多くの炭素物質は、非晶質、多結晶、単結晶など多彩な結晶性を持ち、異なる性質を与える。

例えば車のタイヤには、ゴムの補強材としてカーボンブラックと呼ばれる結晶性の比較的低い（安い）炭素が混ぜ込まれている。タイヤが黒いのは、カーボンブラックが入っているからである。カーボンブラックは、このほか書道の墨、塗料や印刷インクにも着色顔料としても利用される。中古バスなどから出る黒煙や、暖炉の煤（すす）と呼ばれる物質は、結晶性の最も低い炭素である。伝統的な墨は煤と膠（にかわ）を練り固めたものである。ガラスのように無秩序に σ 結合を作ると、グラファイトのように原子層が滑ることがないので、ダイヤモンドに匹敵する硬さの非晶質の炭素物質（Diamond like Carbon, DLC）を作ることができる。DLCは、表面を保護する安価なコーティング材

として、ハードディスクの表面や、ペットボトルの内面、剃刀、部品などに実に幅広く利用されている。この種の非晶質炭素は、リサイクル性（燃やせば CO_2 ）、化学不活性などの有用性と価格の折り合いによって、多彩な性能を持った材料が存在し、いろいろな名前で商品化されている。

3 炭素繊維

結晶性の高い炭素材料の合成は、炭素を骨格とする炭化水素ガスや高分子から、水素などを離脱させる方法が用いられる。一般的には、この離脱反応を炭化と呼ぶ。ガスや高分子には $C-C$ 結合、 $C-H$ 結合、 $O-H$ 結合などいろいろな結合があるが、摂氏500度の温度まで上げると炭素と他の原子との結合が切れ離脱が始まり、 $C-C$ 結合だけが残る。手の切れた結合は、近隣の炭素と σ 結合を作る。また余った π 電子が二重結合を作る。この π 軌道は、化学の言葉でいえばHOMOおよびLUMOエネルギー付近に幅広く電子状態を作るので、この π 電子は光を良く吸収する。これが、炭素材料が黒い理由である。一方ダイヤモンドは、すべての結合が σ 結合なので、絶縁体で透明な物質になる。また炭素材料を300-600度でフッ素ガスと反応させると、 π 電子とフッ素原子が σ 結合するので、黒色が白色に変化する。

お餅を焼くと焦げる、また砂糖を熱してキャラメルを作る、というのは炭化の一種である。木炭（「炭の科学」の項を参照）も同じ原理である。通常加熱では、炭化によって結晶性の高い炭素材料を作ることができないが、1000度を超える温度で熱処理をすると、 $C-C$ 結合が大きく振動し、 σ 結合が組み換わり結晶性が高くなる（備長炭などの白炭）。さらに2000度を超えると、すべての部分が結晶になり多結晶グラファイトができる。

結晶性の高い物質として炭素繊維がある。炭素繊維は、製法が種々あるが、その一つとしてPANと呼ばれるアクリル繊維を炭化して得る方法がある。軽くて強い、という性質を利用して、高強度材料に用いられている。炭素繊維をプラスチック、ゴム、金属、コンクリートの中に混ぜることで、元の素材の強度、電気伝導性、熱伝導性、熱強度性（耐熱性）などを改善することができる。複数の材料を混ぜて、原材料以上の性能を出す材料を複合材（コンポジット）と呼ぶ。バトミントンのシャフト、鉄筋コンクリートの耐震耐火補強、ボーイング787などの機体軽量化など、複合材の材料として炭素繊維は日本で年間10万トンも生産される巨大産業であり、世界市場をほぼ独占する材料である。

4 備長炭：フォノンとフォトン

次に燃料としての炭素の仕組みを説明する。高級な焼肉店では、備長炭が使われる。酸化反応で熱を出し調理する

燃料の中で、炭は水を発生しないので焼き物をうまく仕上げることができる。たたくと金属音がする備長炭は、備長

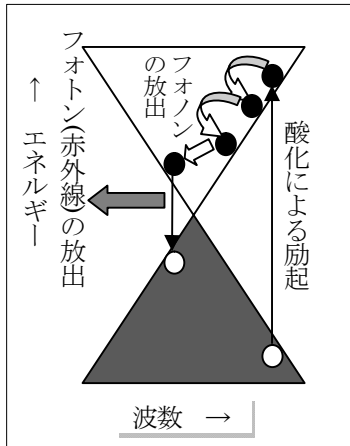


図3：酸化により電子は高いエネルギー状態に励起する。その後複数のフォノンを出しながら緩和するが、HOMO 付近の電子状態は状態の数が少ない砂時計構造のため、最後はフォトン(赤外線)を出して緩和する。図はエネルギーバンド(縦軸エネルギー、横軸：波数)を示す。

炭内部を伝わる音波が高速(最大 20km/s)であり、結晶性が良いことを示している。炭素の酸化反応によって、電子はエネルギーをもらい、高いエネルギー状態に励起する(図3)。励起された電子は、格子にぶつかりながら緩和する(量子物理学の言葉でいえば、フォノン=振動量子、を発生する非弾性散乱)が、そのほかの緩和過程としてはエネルギーの低い非占有の状態に、電磁波(フォトン=光子)を発生して緩和する場合もある。前者のフォノンを発生する時間が 1 ps ぐらいなのに対して、後者のフォトンを発生する時間は 1 ns ぐらいと 1000 倍も遅いので、多くの緩和はフォノンの発生による機構である。しかし、高いエネルギーから電子がフォノンを何回も出しながら緩和して、HOMO に近づくとき少し状況が変わってくる。これは sp² 結合の炭素の共通の性質であるが、HOMO 付近の電子状態の数が少ないのである。ちょうど砂時計のような構造になっていて、緩和のボトルネックになるのである。この結果フォノンを出して緩和する速度が著しく遅くなる。緩和を待っている間にフォノンを吸収する電子もいて、停滞気味の状態になる。このような状況だとフォトンを出す緩和が増える。発生するフォトンのエネルギーは、赤外線が中心である。特に波長の長い遠赤外線を肉が直接吸収して焼ける原理になっている。熱が空気を伝わって肉に伝わるわけではない。

発生した赤外線は、まわりの炭も吸収するので、全体の炭の温度が上がる。この結果、酸化反応の活性化エネルギーを乗り越える確率が増加し、炭全体に酸化が促進する。

炭が^お熾きという現象である。炭を熾すには、種火を包むように炭で取り囲み、種となる炭からの赤外線を有効に吸収できるようにすればよい。さらに、対流によって酸素が十分供給されるように隙間を明け、さらに反射率の高い金属や水面で周囲(下部)を取り囲むと効果的である。逆に火力を落としたいときには、赤熱部分を外側に向けて、お

互い赤外線を吸収しないようにする。

高温で焼いて作る結晶性の高い備長炭は、熾きにくい炭(白炭)である。備長炭は火の持ちが良く、図3の仕組みによって発生する赤外線が強いので肉の表面を焦がすことなく内部を加熱できる。一方低温で焼いた結晶性の低い炭(黒炭)は、反応性が高く、火の回りが早いので肉が焦げやすく、炭の持ちも良くない。最近、赤外線を発生する炭素材料の性質を利用した、カーボンヒーターの暖房がある。電気ジュール熱でカーボンヒーターを温めるが、高温にならず赤外線だけが出るので、壁や空気は暖めずに、人間だけを暖めることができる。

5 炭素における化学反応

炭素は化学反応をしにくい物質である、と習った方は多いであろう。化学薬品のラベルは鉛筆で書くとか、乾電池の正極は炭素棒を用いるのは、炭素には化学反応性がなく、また電気伝導性があるからである。しかし、これが高温になると、話は別である。例えば炭素と鉄は、非常に相性の良い元素の組み合わせであり、炭素はいろいろな役割で反応に登場する。例えば製鉄の現場では、コークスとして炭素が供給されるが、鉄や炭素単独の融点より低い温度で鉄の中に炭素が溶け込むことができる。溶け込まれた炭素は、酸化鉄から酸素を奪い酸化炭素になり、鉄ができる。製鉄の原理である。鉄中に残された炭素は、次に外から注入した酸素と結合し除かれ鋼ができる。日本刀の技術も方法は違うが同じ原理である。

また鉄の微粒子触媒に、500度以上のエタノールガスを導入すると分解、炭素が触媒金属に溶け込む。これを冷却すると、触媒微粒子から炭素が溶けきらず析出し、カーボンナノチューブや気相成長炭素繊維が合成される。これは、合金の原理を用いた炭素繊維の製法である。このほか有機化学では、クロスカップリングなど炭素-炭素結合を作る技術があるが、著者は専門でないので割愛する。

6 炭素と生物のかかわり

寒い地方の人は、冬になると黒い洋服を着る傾向がある。本能的に熱を吸収して温かいからであろう。畑に炭を撒くと、畑の土が良くなることが知られている。これにはいくつかの理由が考えられる：(1)赤外線(太陽光)を吸収するので、野菜や微生物の環境が向上する。(2)炭には微細な穴があいていて、そこに微生物が生息しやすい。(3)土中のイオンの移動を助ける。同様な理由により、壁に備長炭を埋め込んだり、活性炭で脱臭材を作ったり、沼の浄化に炭素繊維が用いられるなどの応用が、広く利用されている。この場合炭素材料の微細な穴と、住み込む生物の大きさの関係も重要である。逆に細胞の表面で物質を出し入れする微細な穴とナノメートルの炭素(ナノカーボン)の大きさの関係も重要である。細胞表面の出入り口が同程度の大きさのナノカーボンでふさがれてしまうと、細胞や生物に対

して有害になる可能性がある。もっとも通常の大きさの炭素材料は、化学的にも細胞に対し不活性で、水溶性ではないので問題になることはないが、ナノカーボンの場合は水溶化すると細胞膜上の微細な穴をふさぐような状況が起こり得るので、安全性の管理が重要になる。一方これを逆手にとり、ナノカーボンを用いて特定の病原体の発生だけを選択的に阻害したりして、病気の進行を止めるような応用も提案されている。大きさを制御したナノカーボン材料は、生体の安全性を考慮しつつ、積極的な生体応用も考えられている。医学との共同作業が必要である。

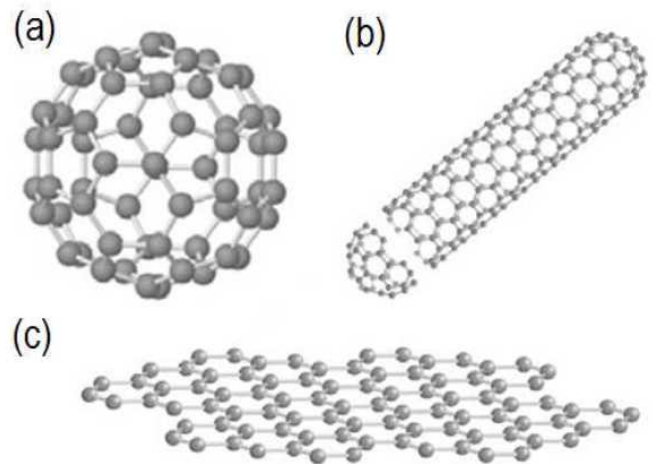
7 ナノカーボン：人工的に合成した炭素材料

ナノカーボンの代表物質が、 C_{60} のようなフラーレンやカーボンナノチューブである。さらに最近ではグラフェンも加わった(図4)。従来の炭素材料と異なり、(1)構造がナノメートルの単位で正確に決まっています。結晶になる。(2) π 電子の量子性により半導体や半金属になる、という著しい性質を持っている。周期表でシリコンやゲルマニウムと同じIV族に属しているが、炭素が半導体材料として使えなかったのは、グラファイトは半金属で、ダイヤモンドは絶縁体であったからである。ナノチューブは、その立体構造に依存して、金属にも半導体にもなり、特に半導体ナノチューブのエネルギーギャップは、直径に反比例するので、半導体ナノチューブを利用した素子(トランジスタ)の設計が可能である。また太陽電池や燃料電池、リチウムイオン電池などエネルギー政策にかかわる大きな応用も可能である。フラーレン、ナノチューブ、グラフェンは sp^2 混成からなる面のできた0次元、1次元、2次元の物質であり、すべて炭素でできることは特筆に値する。これをうまく組み合わせて、オール・カーボン・デバイスという、素子も回路もすべてカーボンでできた、透明の素子が近年開発されている。動作特性などを向上する技術課題は多く残されているものの、金や銅やインジウムなどの希少元素を用いない回路は、リサイクルも容易で資源の枯渇を全く心配する必要がない。特にグラフェンの高い電気伝導性は従来の製品を大きく凌駕する性能をだす可能性がある。さらに1nmの太さのナノチューブを集積回路に組み込むなど、21世紀後半のシリコンのあとに続く次世代材料は炭素になると考えられている。炭素に代わる究極の性質をもつ元素・材料は現在存在しない。

8 21世紀はカーボンの時代

このように、炭素材料は古くからいろいろ使われてきたが、近年になってナノカーボンの発見によって加速度的にその用途が増え、巨大な産業へと着実な成長を遂げている。科学の世界でも、炭素の研究分野は広がるばかりであり、炭素の科学全体を見渡すことも難しくなってきた。このような急速な進歩は、ナノサイエンスに代表されるような微細化技術の進歩と、半導体産業、炭素繊維産業に代表される社会のニーズが合致し得られたのである。また、ナノカーボンに代表されるように、他の元素ではできない、究極

の性質を多岐にわたって有していることが見出されたこと



も大きな要因である。近未来での応用の実現

図4：ナノカーボンの構造：(a) C_{60} 、(b) カーボンナノチューブ、(c) グラフェン。0次元、1次元、2次元の物質である。

には、さらに科学・技術の進歩、社会の認識など、課題も多い。今後実現に向けて10年スケールでの計画にもとづき、数回にわたって巨大プロジェクトが動くものと考えられる。

人類の歴史において、道具は石器時代から始まり、土器・青銅器時代、そして鉄の時代となった。より高い温度を手にした文明が強大な国家を作った。中世になると、鉄を利用した蒸気機関などの産業革命が起き、内燃機関を利用した近代文明へ、そしてシリコンを中心とした現代のIT革命、インターネットによる情報革命と、英知の集積がより高い文明をもたらした。一方で科学は大きな問題を地球レベルで解かなければならない時代に突入したともいえる。より高い温度、より小さな技術、より多くの情報社会の中で炭素を利用した科学が人類により広く使われ、グローバルな問題を解決する能力を持っていることを期待したい。

参考文献

下記は、炭素全般に関して、さらに知りたい人への情報です。

- 1) 炭素学, 田中一義他編, 化学同人 2011.
- 2) カーボン用語辞典, 炭素材料学会編, アグネ承風社, 2000.
以下著者が関連する, ナノカーボンに関する和書, 物理の入門書です。
- 3) カーボンナノチューブの基礎と応用, 齋藤他編, 培風館 2004.
- 4) 量子物理学, 齋藤著, 培風館, 1995, 学部1-2年向け教科書。グラファイトのエネルギーバンドの導出がある。
- 5) 基礎固体物性, 齋藤著, 朝倉出版, 2009, 工学向け固体物性の入門書
- 6) <http://flex.phys.tohoku.ac.jp/japanese> 著者HP, 解説記事などがある。

さいとう・りいちゃん



著者紹介 [経歴] 1958年生, 1985年東京大学大学院修士・理学博士, 同理学部助手, 1990年電気通信大学助教授, 2003年より東北大学理学研究科教授。[専門] 固体物理学・物性理論。[趣味] 野菜作り, 卓球, ウクレレ。[連絡先] 〒980-8578 仙台市青葉区荒巻字青葉6-3 (勤務先)。