

問題 4. ダイヤモンドの合成

炭素の同素体の一つであるダイヤモンドは、宝石に限らず、その極めて高い硬度ゆえさまざまな道具に用いられる。天然のダイヤモンドは、地中奥深くの高温高压条件の下で生成されると考えられている。最近では、さまざまな手法で人工的に合成することが可能になっており、大量の人工ダイヤモンドが工業的に用いられている。

室温、大気圧条件下 (1 bar, 298.15 K) でのダイヤモンドの安定性を調べよう。この条件のもとでの、1 mol のグラファイト、ダイヤモンド、C₆₀の燃焼エンタルピー ($\Delta_c H^\circ$) および標準生成エントロピー ($\Delta_f S^\circ$) が表1に示されている。グラファイトとダイヤモンドに関して、1 mol は 12.01 g に対応する。

表 1. 炭素同素体の熱力学データ

	$\Delta_c H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta_f S^\circ / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
グラファイト	-393.5	(0)
ダイヤモンド	-395.3	-3.25
C ₆₀	-25965	1.54

1. 室温、大気圧条件下において、1 mol のグラファイトをダイヤモンドおよび C₆₀ に変換する場合のエンタルピー、エントロピーおよびギブズ自由エネルギーの変化を計算せよ。ギブズ自由エネルギーの観点から、グラファイト、ダイヤモンド、C₆₀ を安定な順に並べよ。
2. 室温、大気圧条件下において、ダイヤモンドはグラファイトよりもエネルギー的に不安定であるが、自発的にグラファイトに変化することはない。その理由を説明せよ。

グラファイトとダイヤモンドの燃焼エンタルピーは値がほとんど同じであるため、グラファイトからダイヤモンドに変化する際のエンタルピー変化を問 1 のような方法で精確に決定するのは難しい。そこで、次の電池が持つ起電力の温度依存性を測定した。



(脚注: graphite グラファイト, diamond ダイヤモンド)

この電池は固体電池であり、正極 (電流が出る側) にダイヤモンドが、負極 (電子が出る側) にグラファイトが用いられている。正極において、ダイヤモンドは還元され、CaC₂ が生成する。負極においては、CaC₂ が酸化され、グラファイトが生成する。

3. 正極および負極において生じる反応の半反応式を書け。
4. 940–1260 K において、この電池の起電力 E は絶対温度 T を用いて次のように表される。

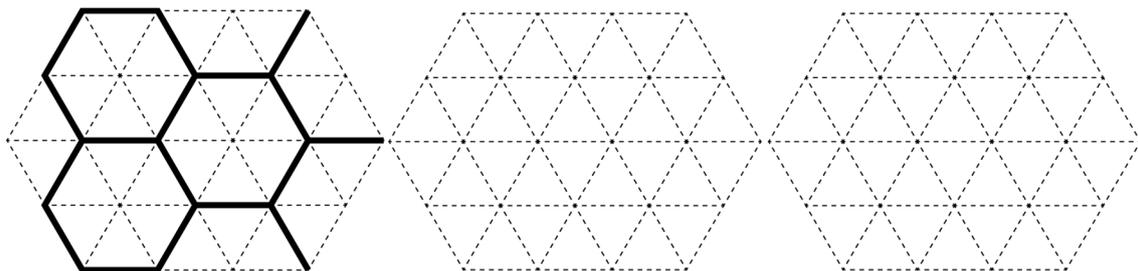
$$E = 11.4 + 0.0481T \text{ [mV]} \quad (2)$$

この温度領域において、1 mol のグラファイトをダイヤモンドに変換する際のエンタル

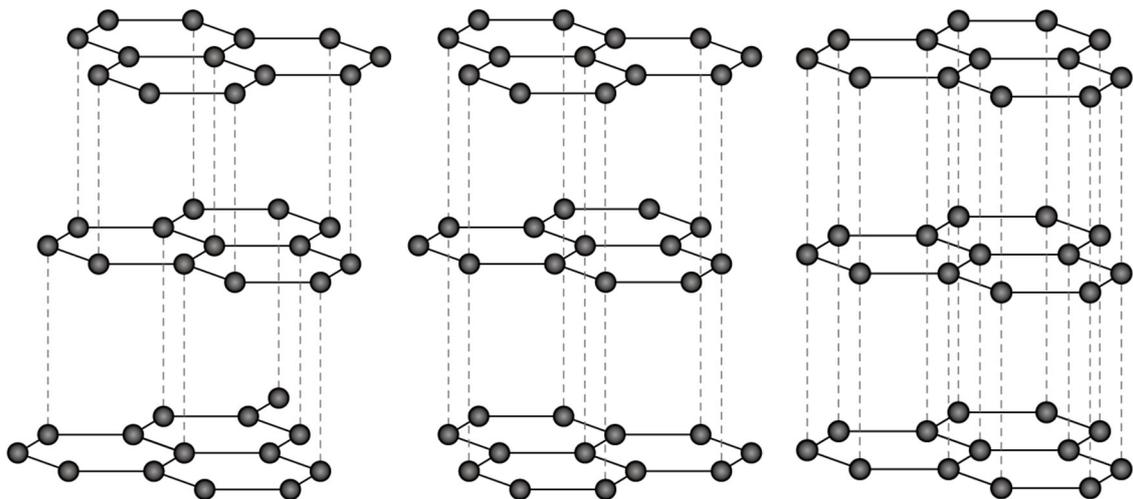
ピーおよびエントロピーの変化を計算せよ.

ダイヤモンドの合成手法の一つとして、グラファイトに高い圧力を加えて直接ダイヤモンドに変換させる方法がある。この変換の仕組みは、パッカリング機構として知られている。グラファイトは、グラフェンの層の積み重ねでできている。層を積み重ねる際、相対的に3通りの配置が考えられる。以下、それぞれをA,B,Cとする。結晶構造は、AAAAAA... (1H, Hは六角形状 (hexiagonal) の H), ABABAB... (2H), もしくは ABCABC... (3R, Rは菱面体 (rhombohedral) の R) の3つのうちいずれかを取る。もっとも安定な構造は2Hであり、典型的なグラフェンは少量の3R構造を含む。

5. 3つの配置のうち1つが下に示されている (図中左, これをAとする). その他の2つを描け (BおよびCとする, これらを区別する必要はない).

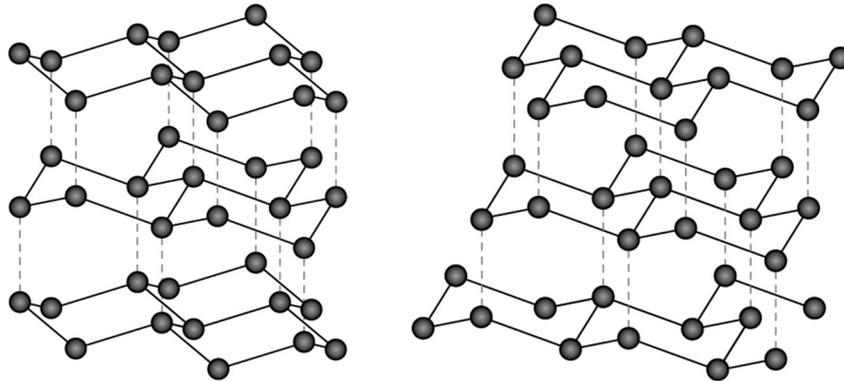


6. 以下の図の結晶構造はそれぞれ 1H, 2H, 3R のうちどれか決定せよ.

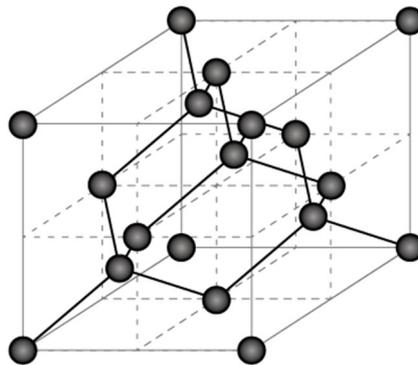


立方格子構造を取るダイヤモンドは、3R 構造において、各炭素原子を面と垂直な方向にずらすことで得られる。1H 構造において同様の変形を行なうことでもダイヤモンドに似た結晶構造が得られる。この構造はロンズデーライトと呼ばれ、六方格子構造を取る。純粋なロンズデーライトは、ダイヤモンドよりも硬いことが理論的に予言されてきた。

7. 下図がそれぞれダイヤモンドとロンズデーライトのどちらか決定せよ.



8. 室温，大気圧条件下において，グラファイト内の共有結合で結ばれた炭素原子間の距離は 1.42 \AA なのに対し，グラフェン層間の距離は 3.35 \AA である．一方，ダイヤモンド内の共有結合の長さは 1.54 \AA である．このことを用いて，室温，大気圧条件下におけるグラファイトおよびダイヤモンドの密度を計算せよ．ダイヤモンドの単位格子は下図に示されている．



パッカーリング機構には 2 種類のエネルギー障壁が存在する．ひとつは 2H 構造から 3R 構造への変形 (段階 1) における障壁であり，もうひとつは，平面配位から四面体配位への炭素原子の移動 (段階 2) における障壁である．

9. (訳注:同重量の) グラファイトとダイヤモンドの体積に差がなければ，段階 2 における活性化エネルギーは小さくなる．このとき，グラファイト内のグラフェン層間の距離はいくらになるか計算せよ．ただし，グラファイトおよびダイヤモンド内の共有結合距離は加えられる圧力によって変化しないものとする．

[注] 上記の直接的な変換法は， 10 GPa 程度の高圧と同時に，反応速度を上げるため $3000\text{--}4000 \text{ K}$ の高温も必要とする．これまでに開発されてきた新規手法の一つでは，グラファイトを金属とともに溶かし，炭素間の共有結合を切断した後，ダイヤモンドが熱力学的に安定になる高圧環境において新たな共有結合を形成することによりダイヤモンドの合成が行われる．

直接的な変換法のほかに，ダイヤモンドは化学気相成長法 (chemical vapor deposition method, CVD 法) によって合成することもできる．この手法では，熱または放電によって炭化水素

ラジカルのガスを発生させ、そこに基板を曝すことで、ダイヤモンドの薄層を基板上に成長させる。

例として、メタンと水素原子を原料としたダイヤモンドの合成を考えよう。ダイヤモンドおよびグラファイトの生成速度 v_d および v_g は、基板表面付近に存在する CH_3 ラジカルのような活性炭化水素種の濃度 C_C と、それぞれ反応の速度定数 k_d および k_g によって、次のように表される。

$$v_d = k_d C_C \quad (3)$$

$$v_g = k_g C_C \quad (4)$$

同時に、基板上のダイヤモンドとグラファイトは表面付近の水素原子と反応することで、炭化水素ラジカルのような気体化学種が遊離する。この過程をエッチングと呼ぶ。ダイヤモンド、グラファイトそれぞれのエッチングの反応速度 v'_d および v'_g は、基板表面付近の水素原子の濃度 C_H とそれぞれの反応の速度定数 k'_d および k'_g を用いて次のように与えられる。

$$v'_d = k'_d C_H \quad (5)$$

$$v'_g = k'_g C_H \quad (6)$$

10. 基板表面上のグラファイトの量が変化しないときの水素原子の濃度を、 C_C および適当な速度定数を用いて表せ。
11. 基板表面上のグラファイトの量が変化しないときのダイヤモンドの正味の増加量を v_d および適当な速度定数によって表せ。(この結果によって、速度定数が満たさなくてはならない条件が得られる。)

基板上のダイヤモンドの成長速度を用いて、この過程の活性化エネルギーを求める。基板温度および原料の気体組成を変化させた場合の、ダイヤモンド層の厚みの成長する速度を測定した結果が表 2 に示されている。水素ガスのみの場合、式 (5) に示されるエッチングの効果によって基板は薄くなっていく。

表 2. CVD 法によるダイヤモンドの成長速度

基板温度	900 °C	1100 °C
CH ₄ 13% + H ₂ 87%	30.34 μm h ⁻¹	63.43 μm h ⁻¹
H ₂ 100%	-1.58 μm h ⁻¹	-5.52 μm h ⁻¹

ダイヤモンドの合成ないしエッチングの素過程についてはよく知られていないものの、反応速度 (訳注:速度定数でないことに注意) がアレニウス則に従うことから、全反応の活性化エネルギーを定義することには合理性がある。

12. 気体組成が CH₄ (13%) + H₂ (87%) のときのダイヤモンド合成の活性化エネルギーを求めよ。水素ガスによるエッチングの効果はダイヤモンド合成に比べて無視できるものとする。

13. 水素原子によるダイヤモンドへのエッチングに関して、頻度因子 (アレニウスの式の指数関数の前にかかる数) および活性化エネルギーを求めよ.
14. 原料となる気体の組成を CH_4 (1%) + H_2 (99%) とし、温度を 1000°C にした結果、基板の厚みは変化しなかった. エッチングと合成が独立して起こるため、エッチングの頻度因子および両過程の活性化エネルギーがこれまでの問題で得た値と等しいという仮定のもと、 CH_4 (1%) + H_2 (99%) の気体組成において成長速度が $0.50 \mu\text{m h}^{-1}$ となる基板温度を求めよ. ダイヤモンドの合成とエッチングの反応速度を本問のように調整することで、極めて薄いダイヤモンドコーティングが可能となる.