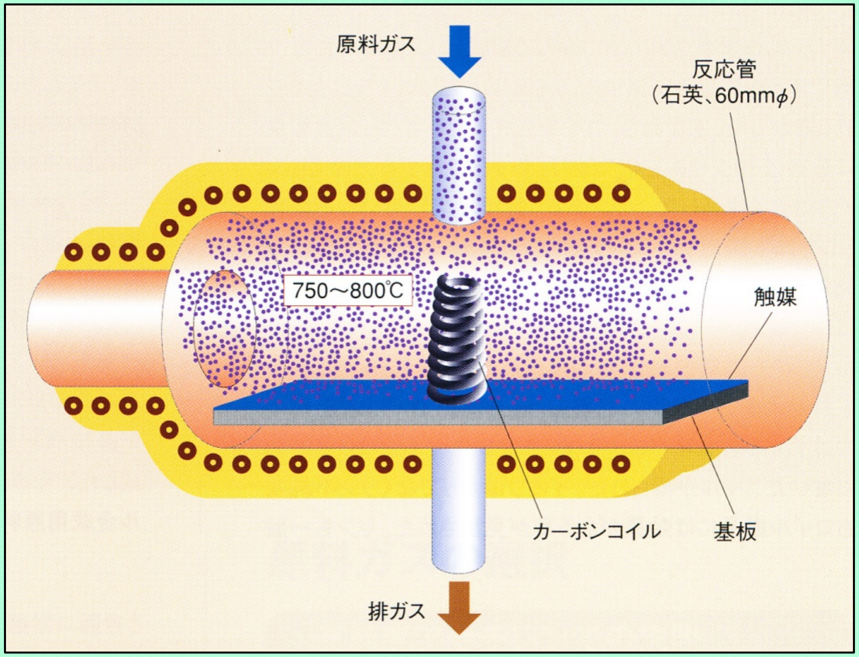
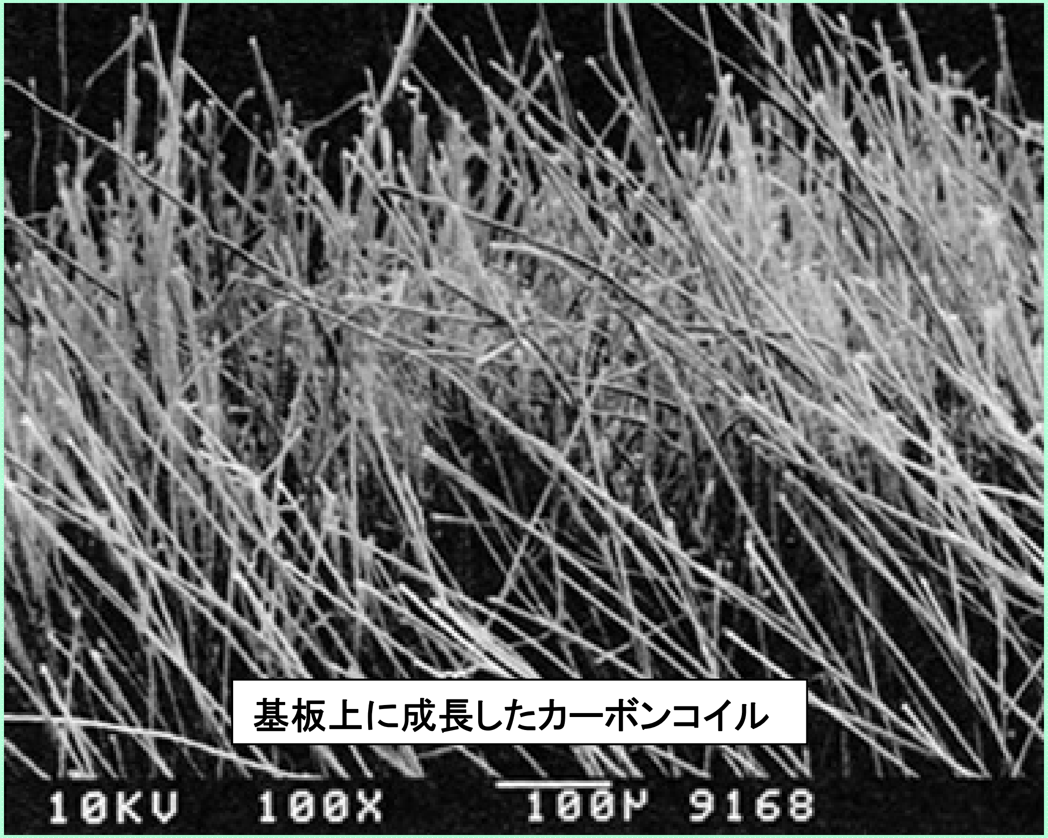
カーボンマイクロコイルの合成法:

アセチレンを触媒存在下、約800℃で熱分解すると、触媒を塗布した基板上に気相成長炭素繊維が成長するが、その際その先端にある触媒粒が、自然に、60rpmの速度で回転しながら、コイル状に成長する。

気相成長した炭素繊維を、基板上に機械的にコイル状に巻きつけて製造するのではない !!

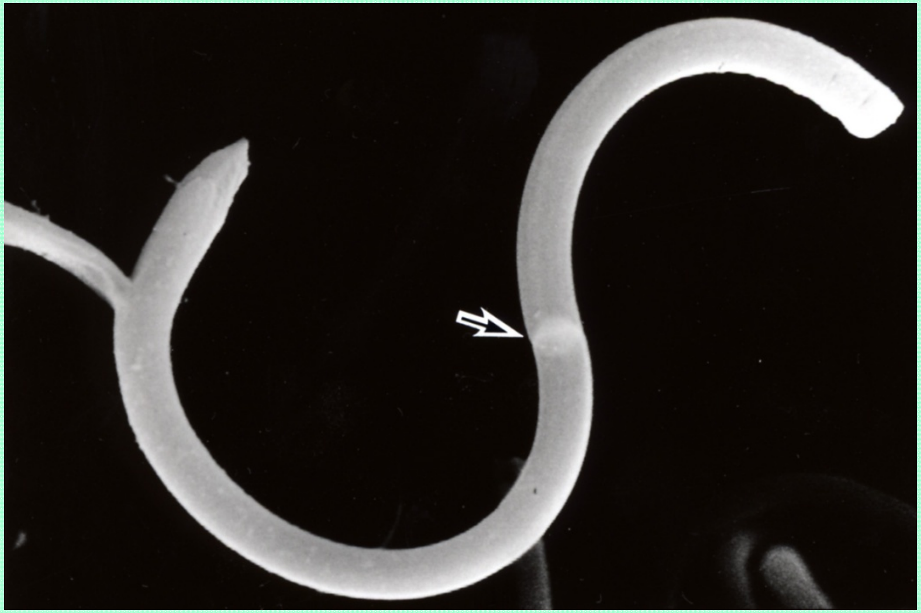

原料ガス
反応管
（石英、60mmφ）
750～800℃
触媒
カーボンコイル
基板
排ガス

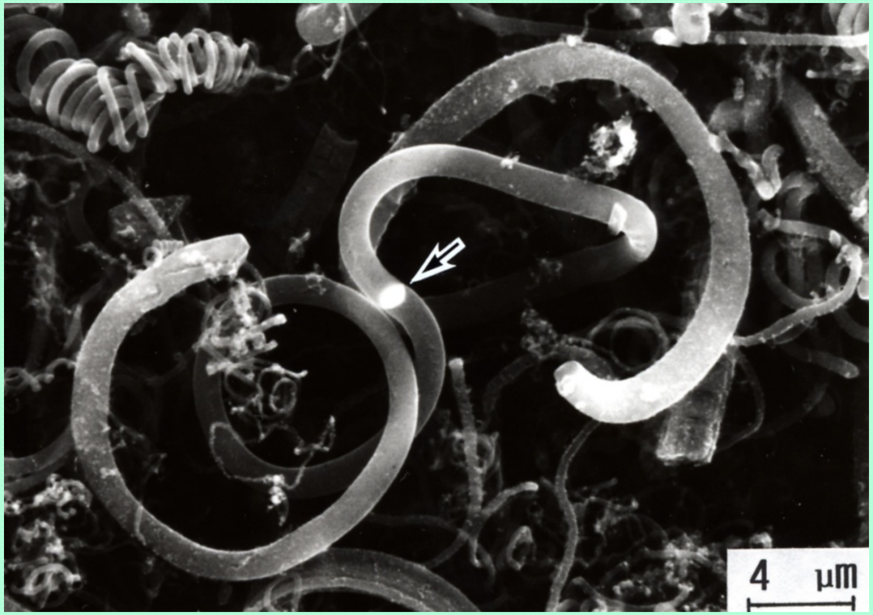
反応装置図

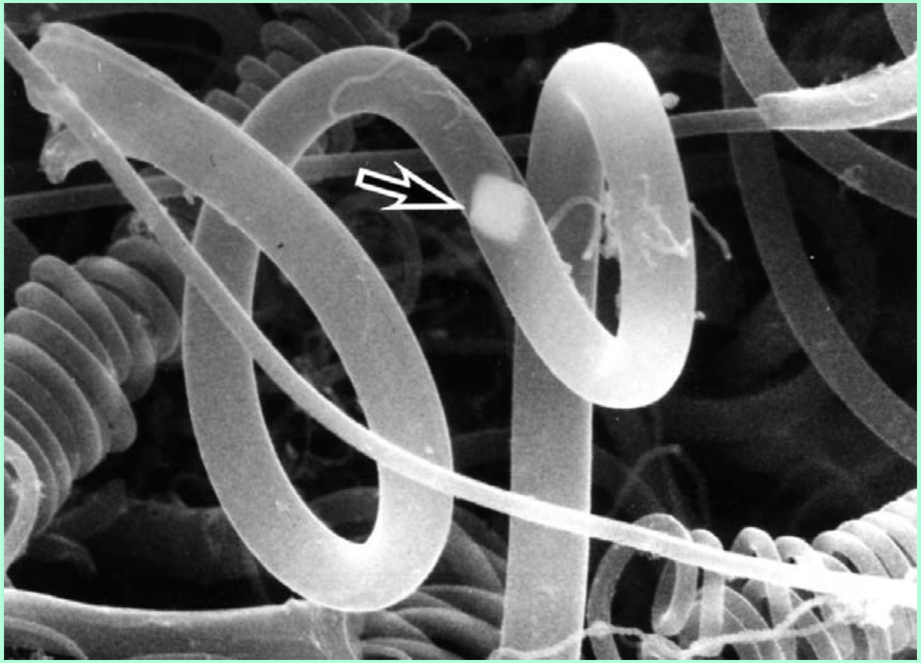

10KV 100X 100μ 9168

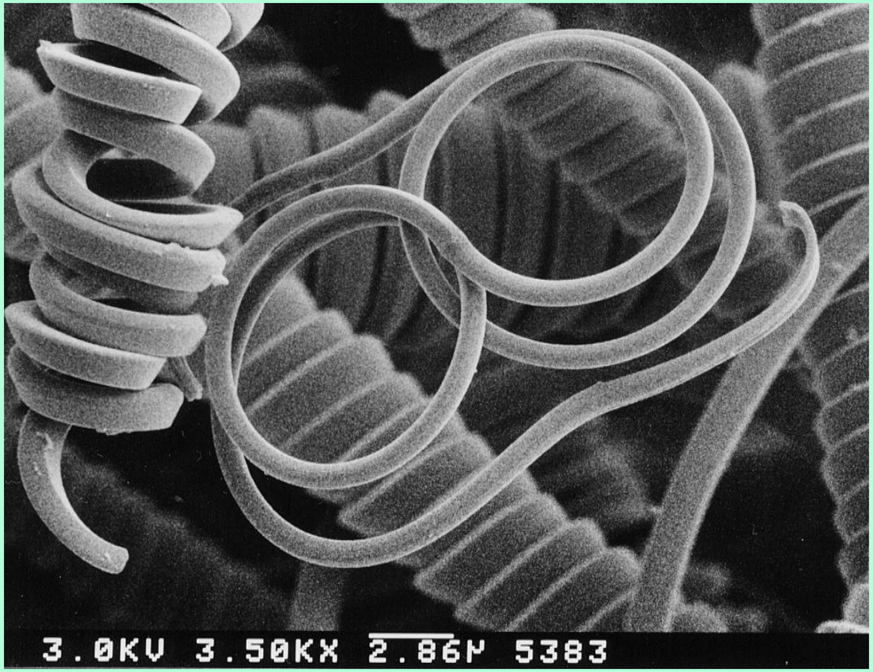
基板上に成長したカーボンコイル

反応（成長）黎明期の状態：触媒から反対方向に2本のファイバーがカールしながら成長する



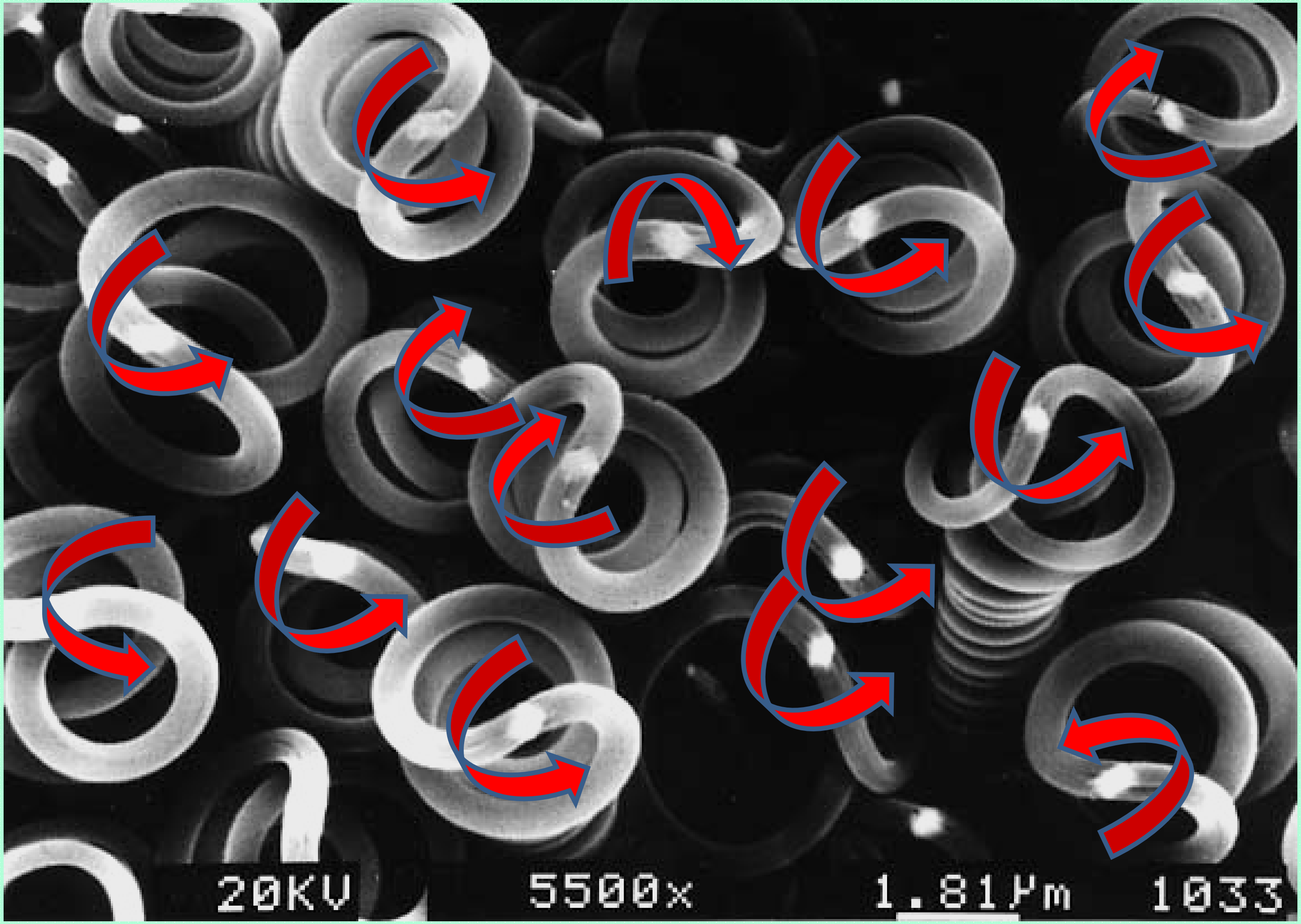




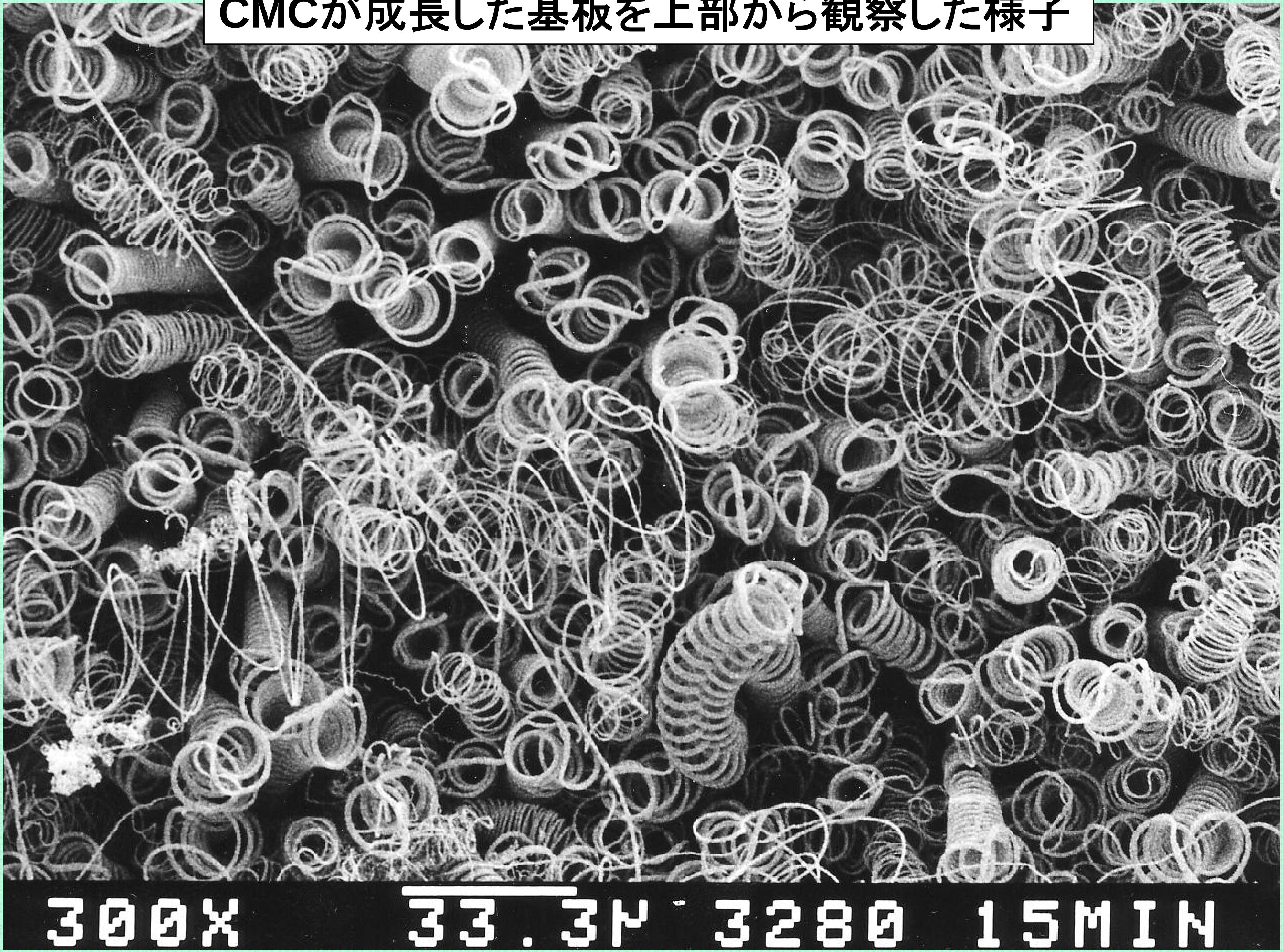

3.0KV 3.50KX 2.86μ 5383

コイルの先端部分を上から見た電子顕微鏡写真

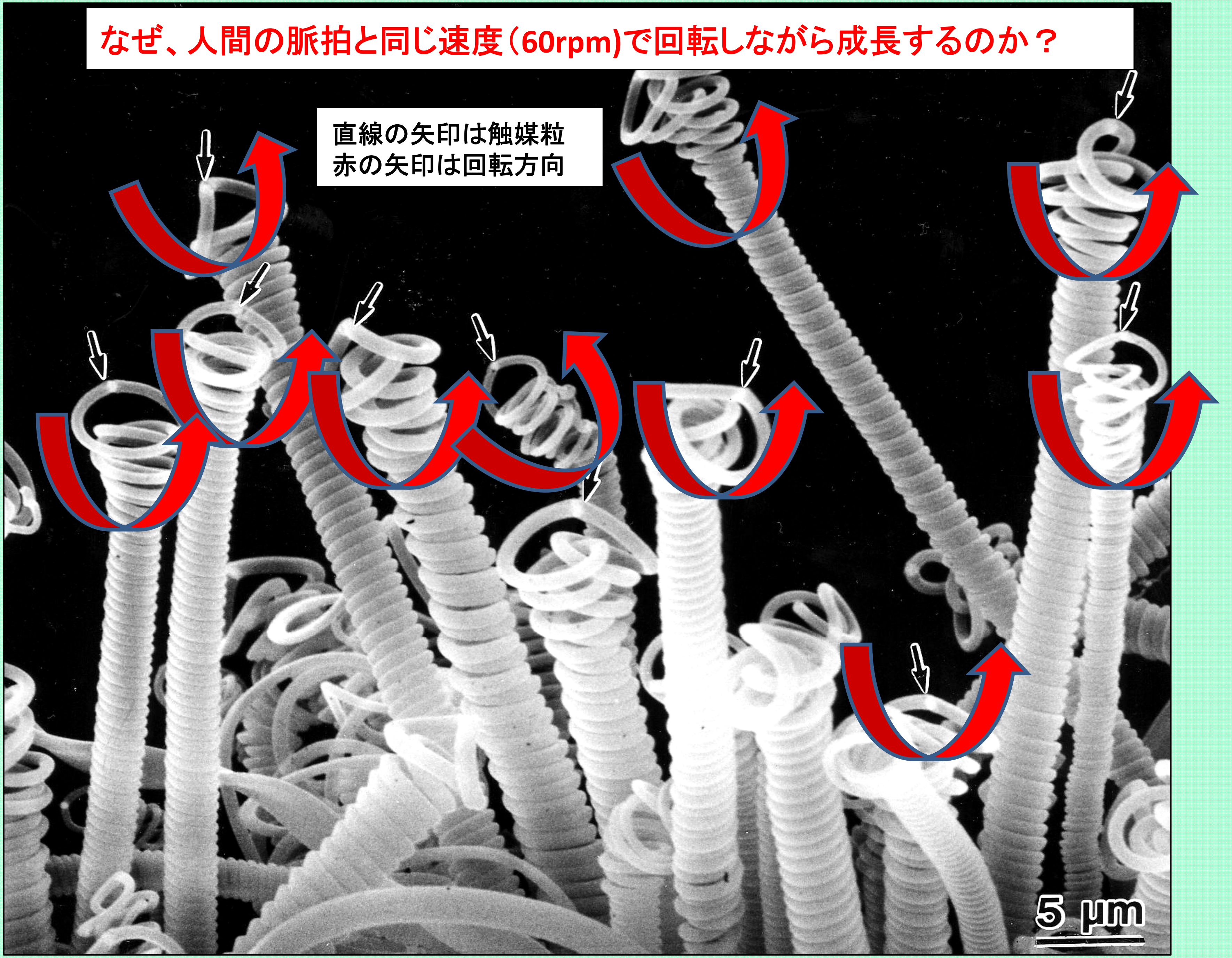
すべてのコイル先端には触媒粒(先端中央の白い部分)が観察される。この触媒粒が約60rpmで回転しながら成長する。(巻き方向には、右巻きと左巻きがある）


20KV
5500x
1.81μm
1033

CMCが成長した基板を上部から観察した様子

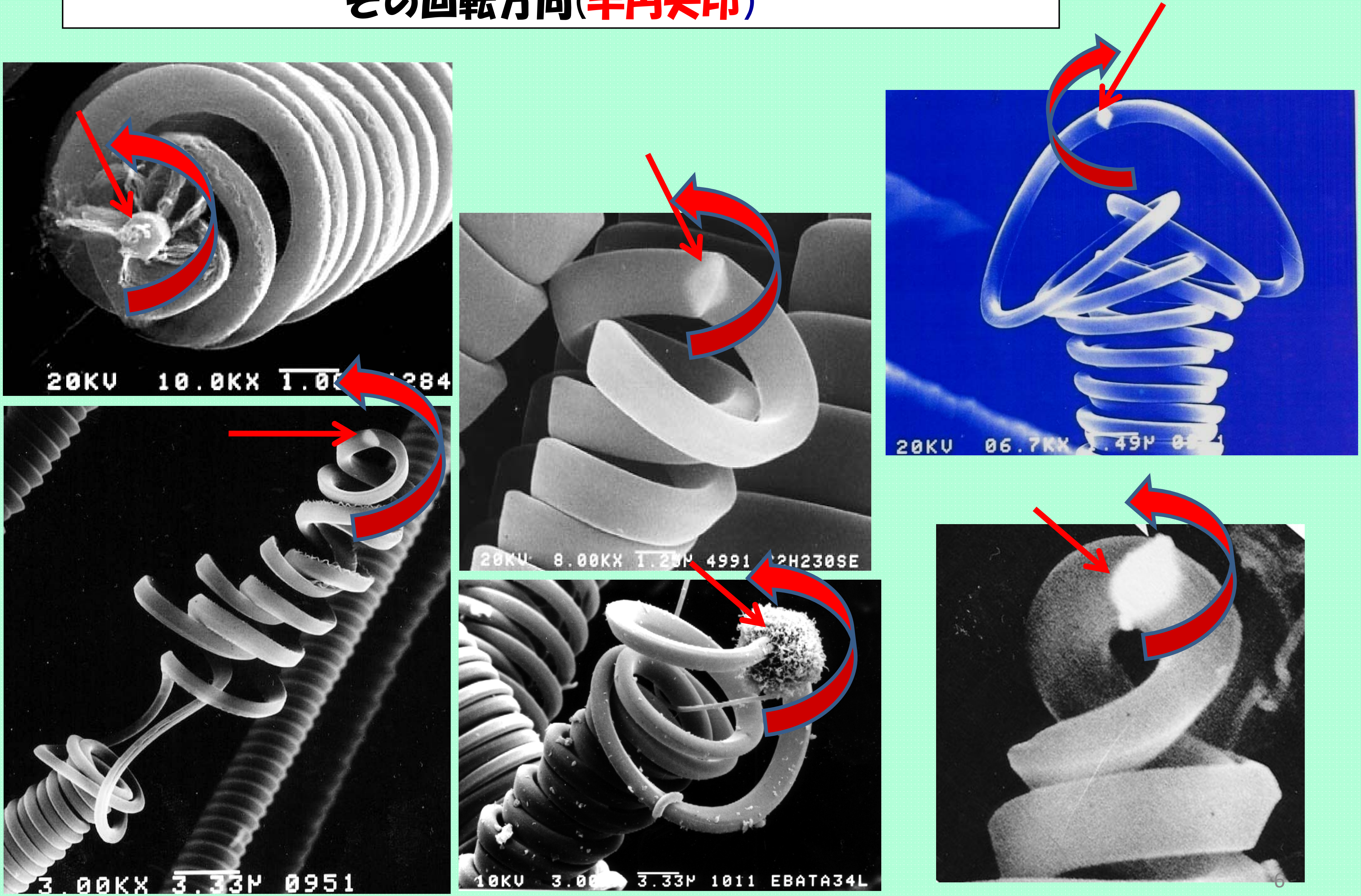

300X
33.3Ｍ
3280
15MIN

なぜ、人間の脈拍と同じ速度（60rpm）で回転しながら成長するのか？



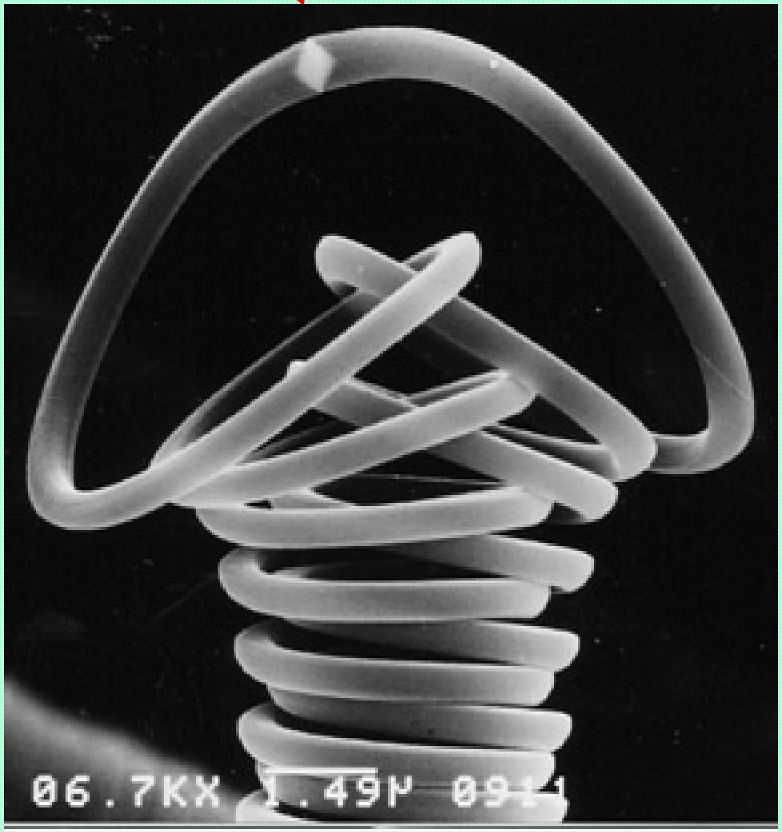
直線の矢印は触媒粒
赤の矢印は回転方向

コイルの先端部分の様々な形の触媒粒（直線矢印）及びその回転方向(半円矢印)


20KV 10.0KX 1.0
284
3.00KX 3.33μ 0951
20KV 8.00KX 1.2
μ 4991
2H230SE
10KV 3.0
3.33μ 1011 EBATA34L
20KV 06.7KX
.49μ 0

コイルの先端中央部にある触媒粒は単結晶である

$Ni \longrightarrow Ni_3C$



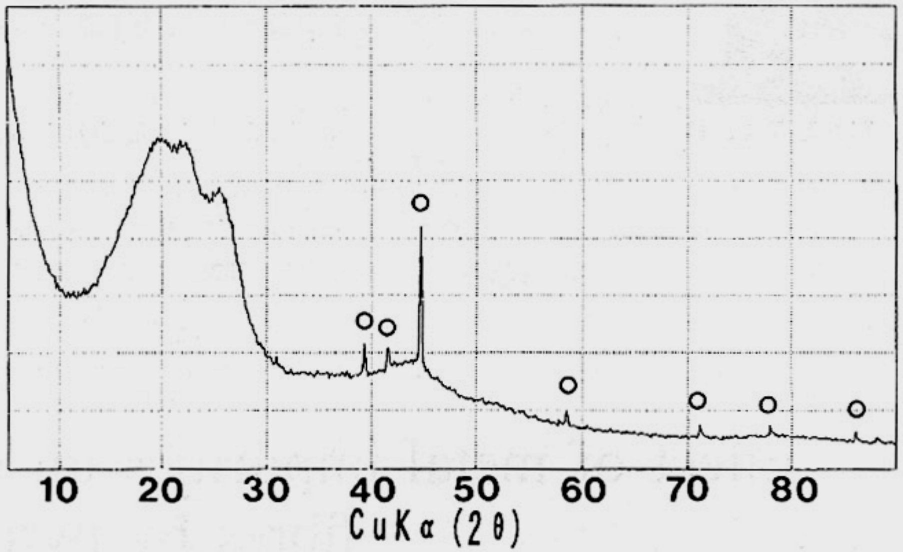


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of the coiled fibres shown in Fig. 1(a). (○) Ni_3C.

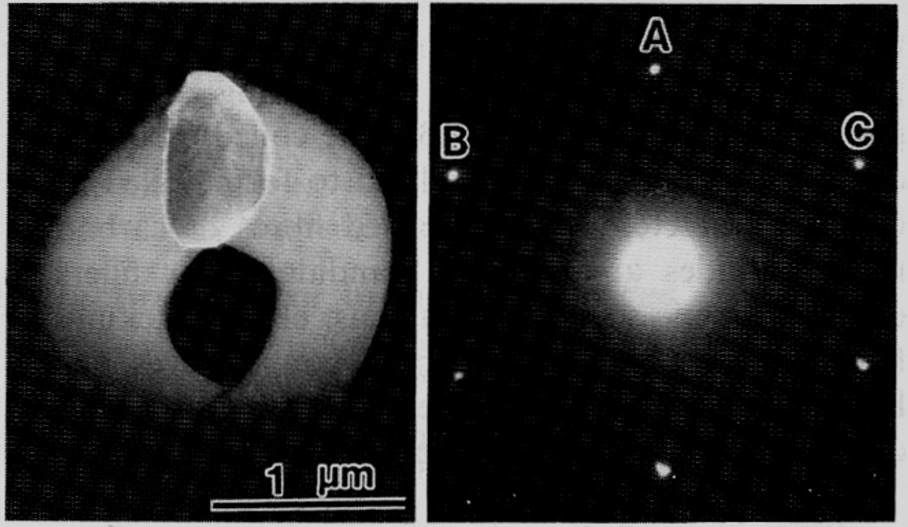
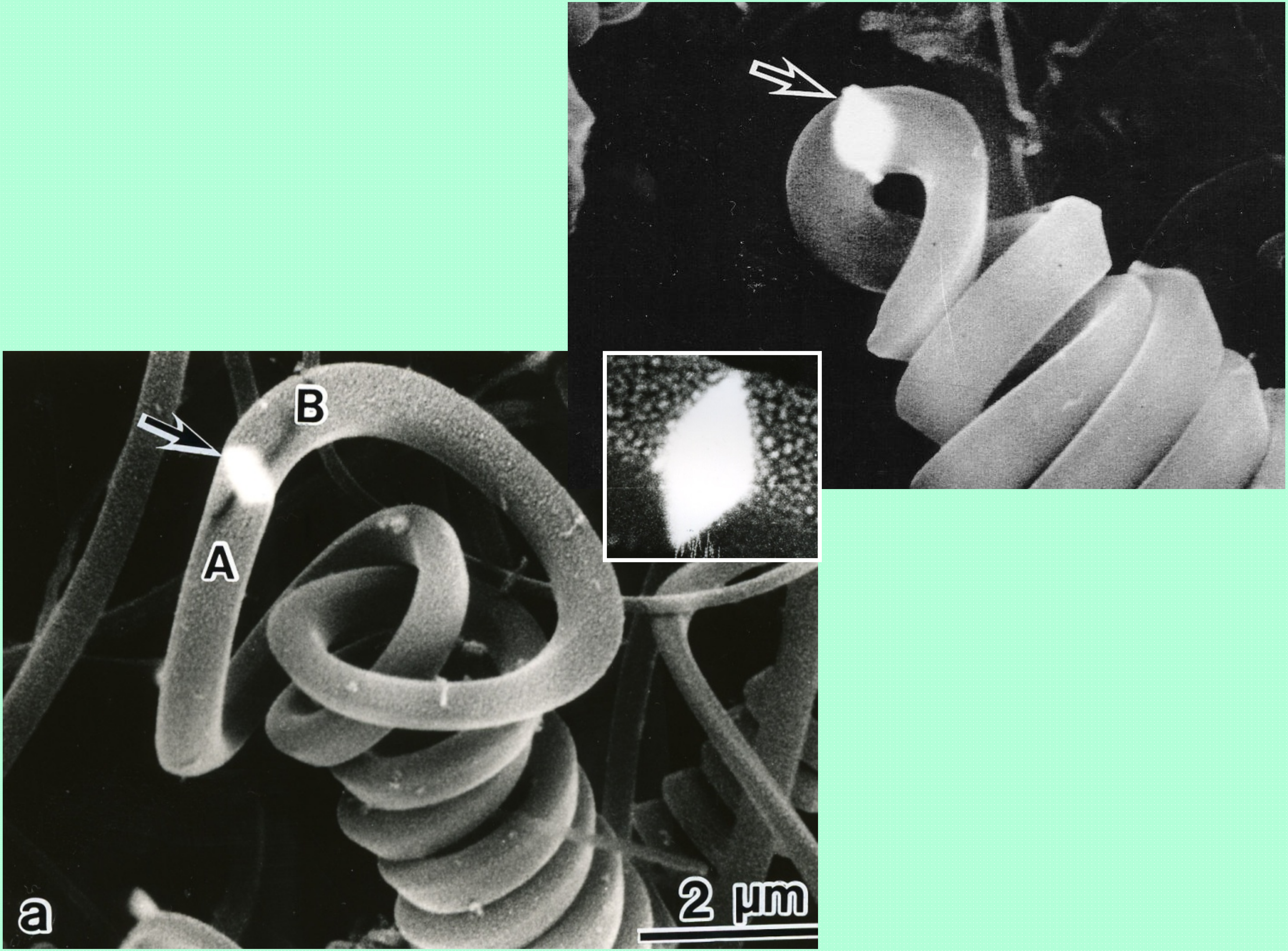
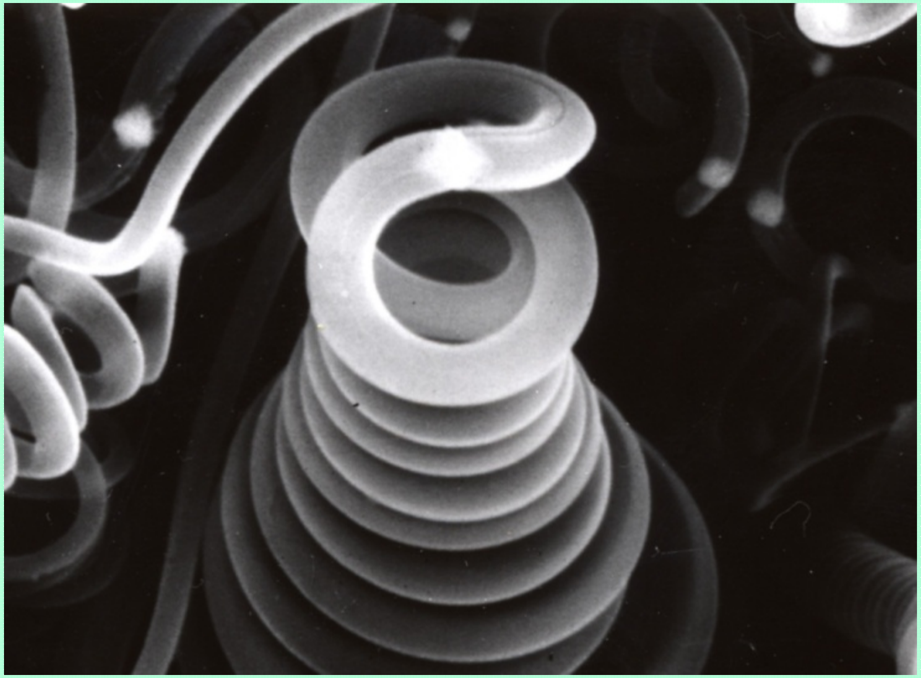
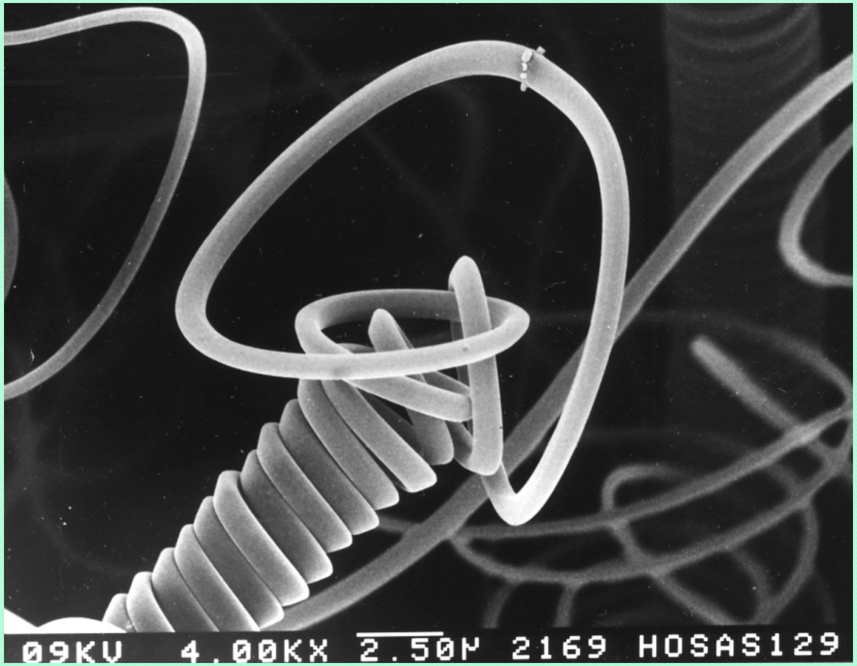
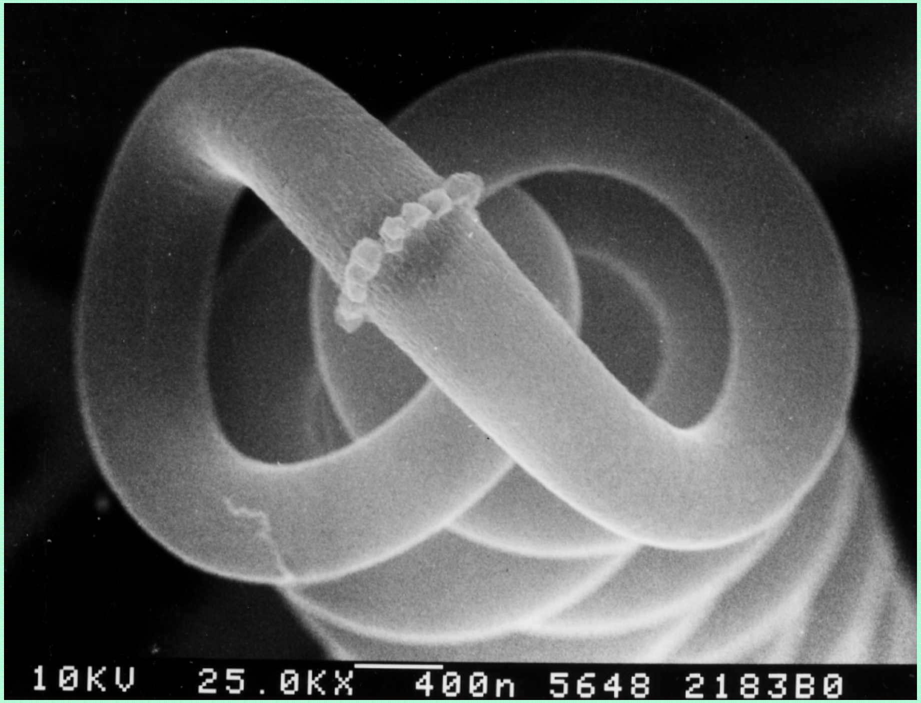


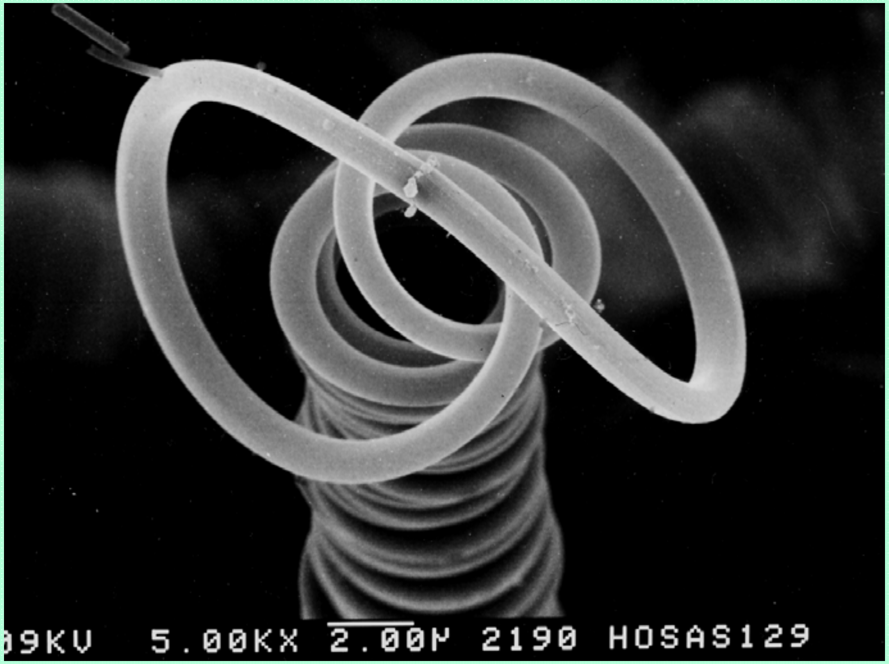
Fig. 3. (a) TEM dark image and (b) selected area electron diffraction patterns. (A) $(10\bar{1}0)$; (B) $(01\bar{1}1)$; (C) $(1\bar{1}0\bar{1})$.

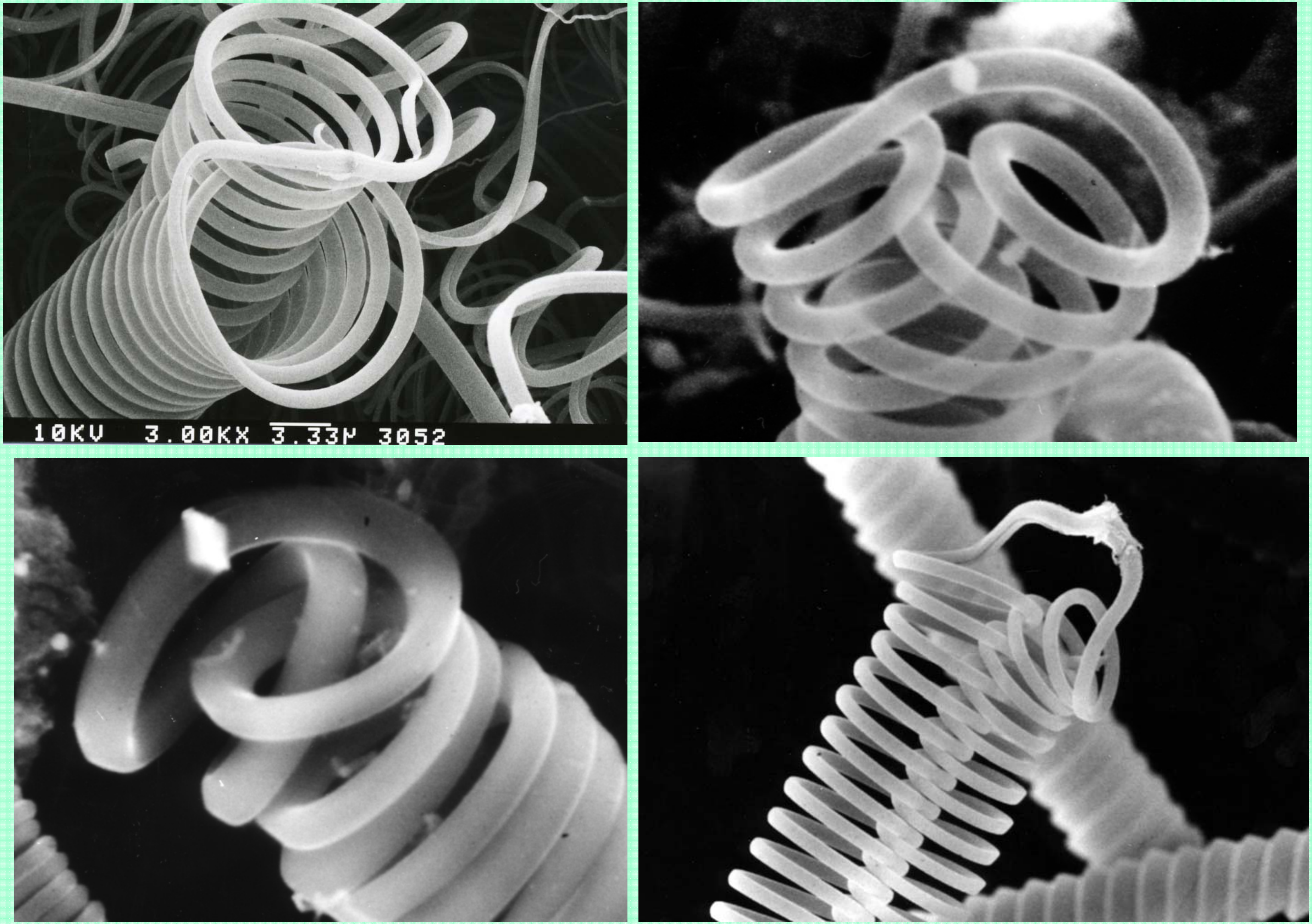

B
A
a
2 µm

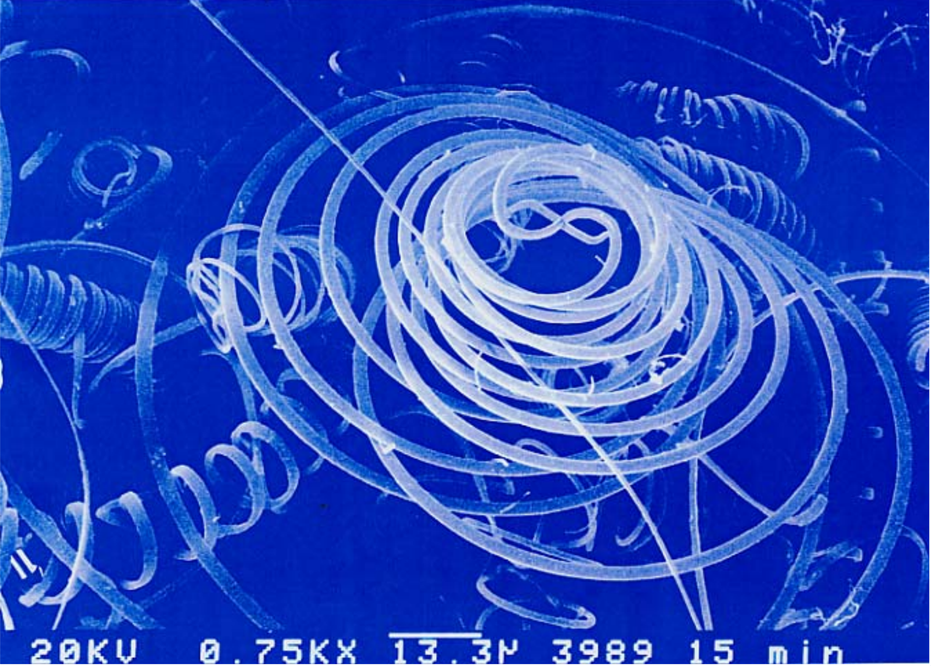



09KV 4.00KX 2.50µ 2169 HOSAS129

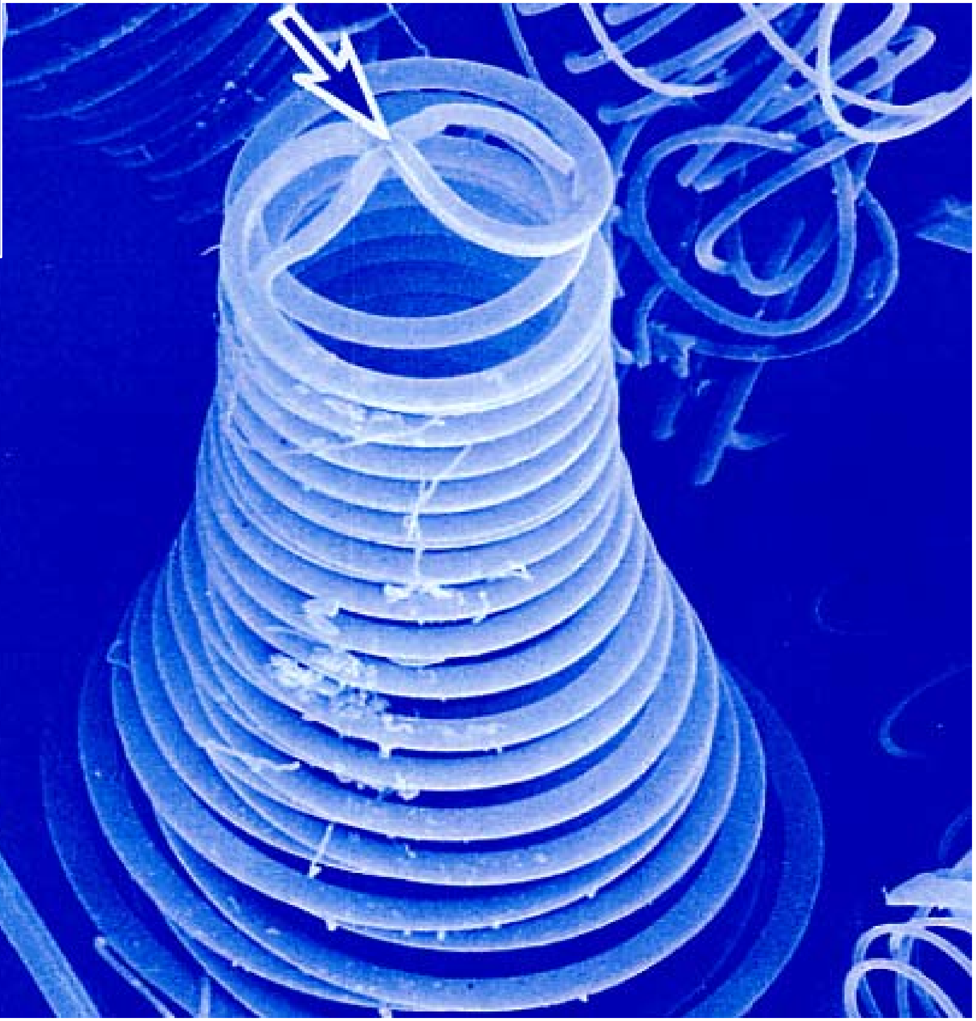

10KV 25.0KX 400n 5648 2183B0


9KV 5.00KX 2.00µ 2190 HOSAS129


10KV 3.00KX 3.33µ 3052

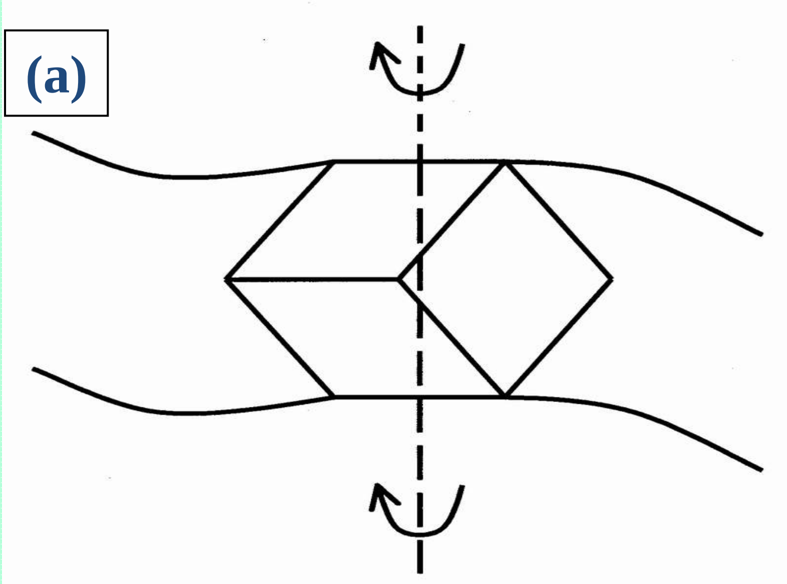

20KV 0.75KX 13.3μ 3989 15 min

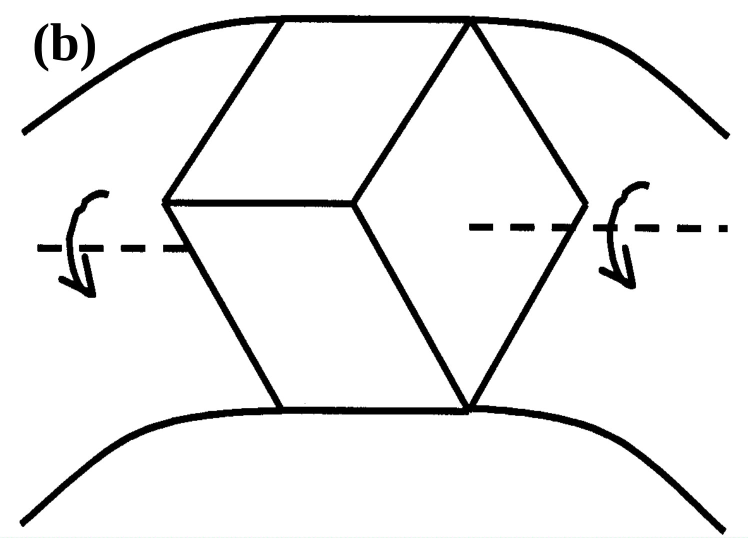
成長開始５分後のＣＭＣ

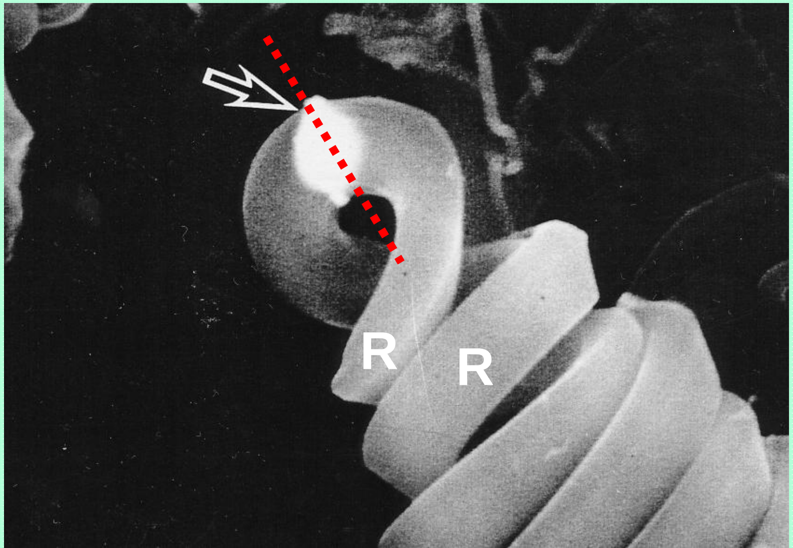


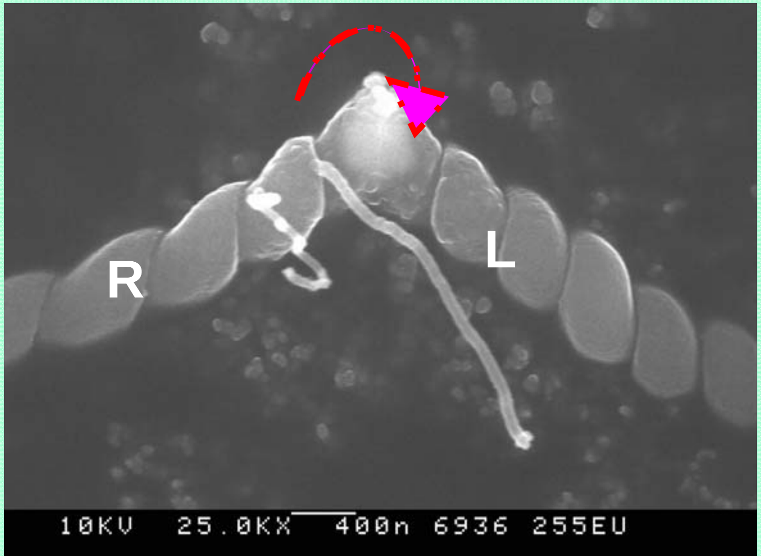
Rotation models

(a) Double-helix CMC **(b) Twist-CNC**



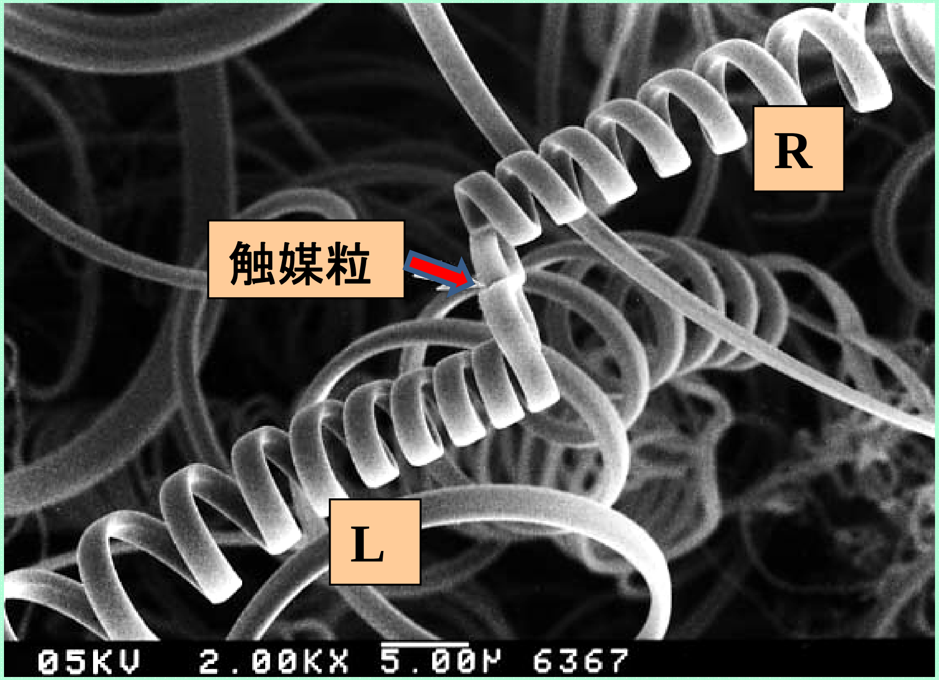


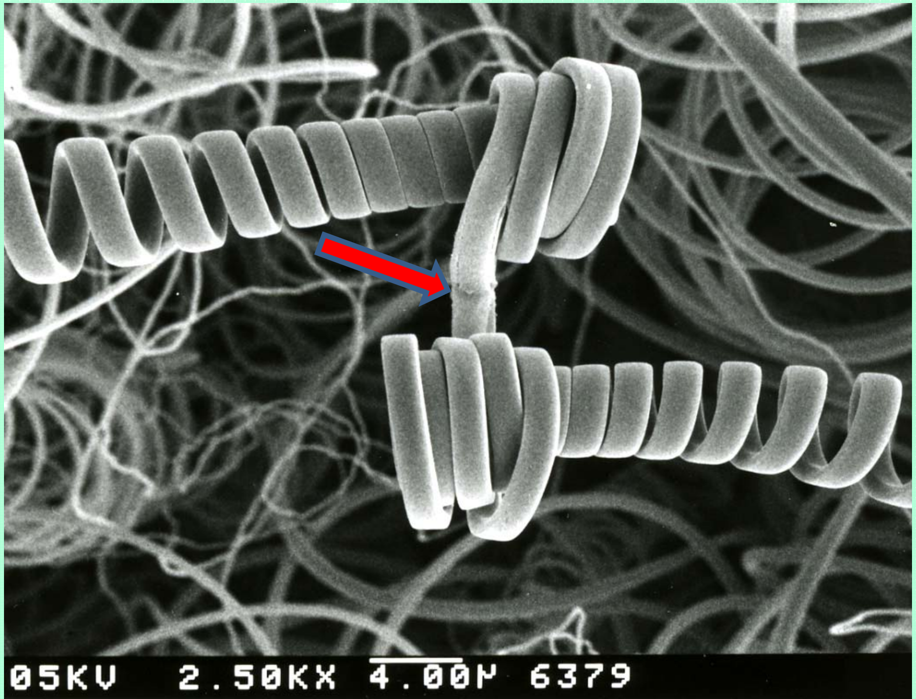


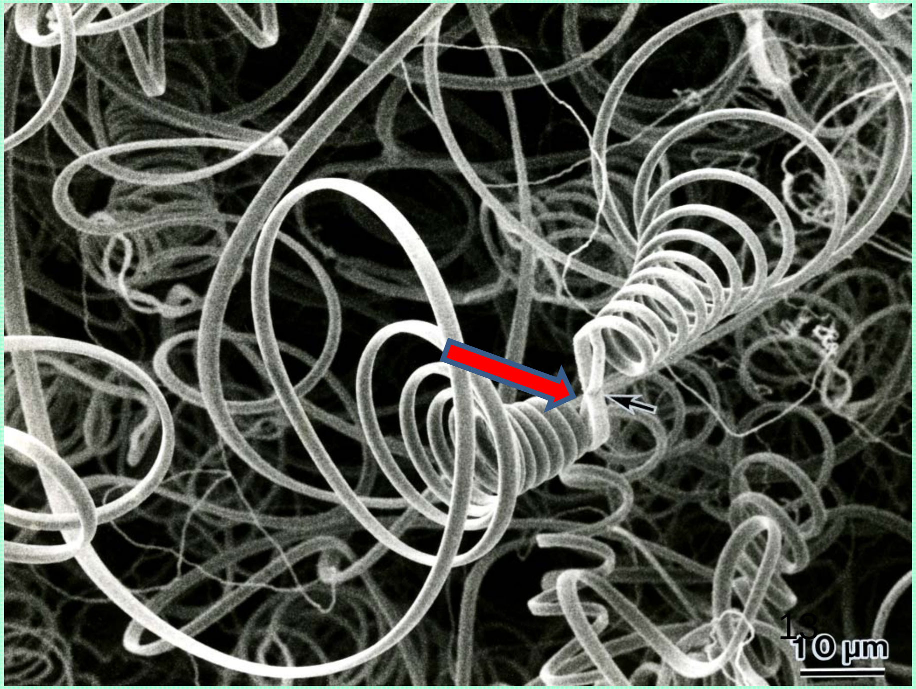

R
L
10KV 25.0KX 400n 6936 255EU

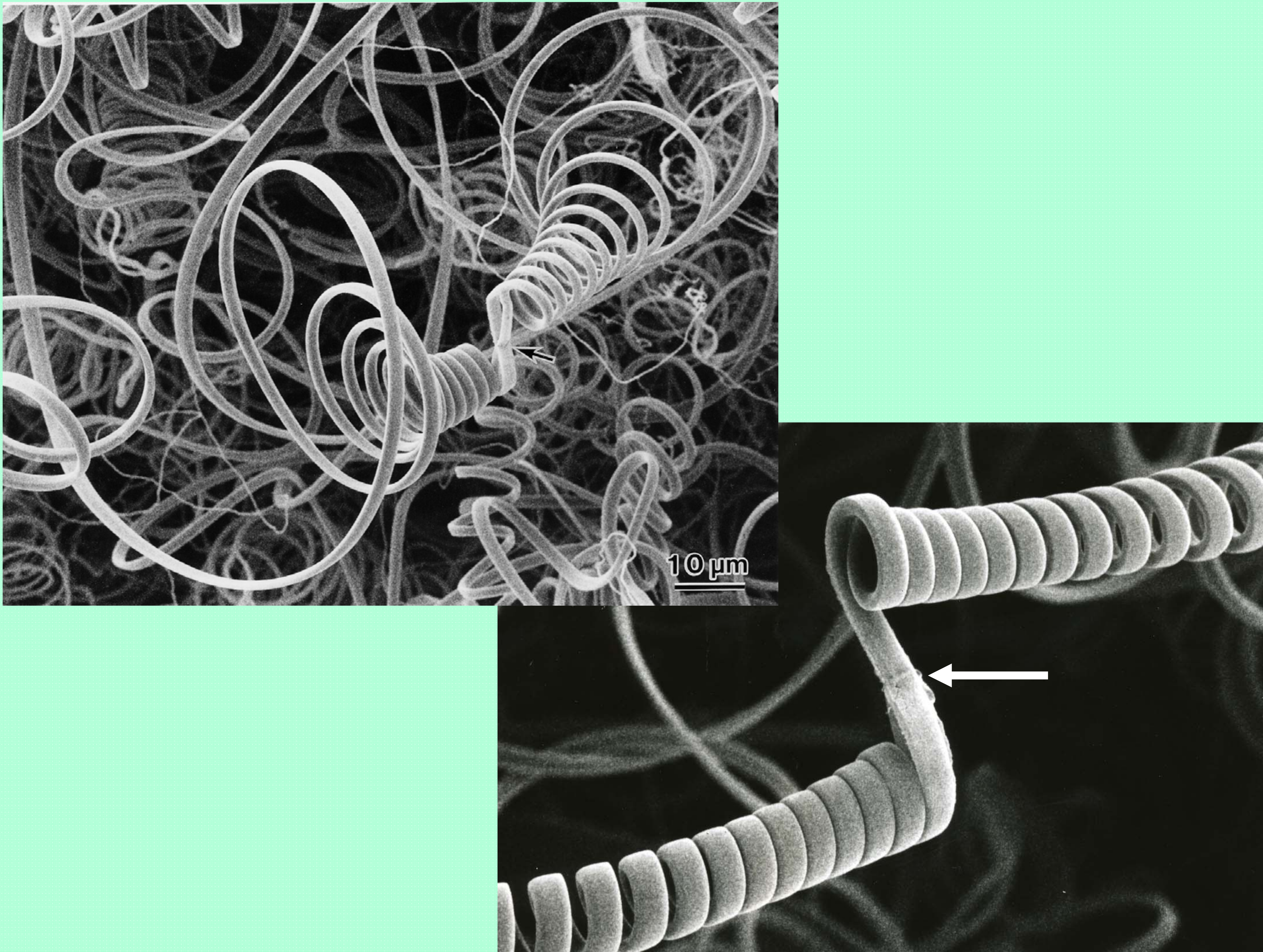
ペアーコイル

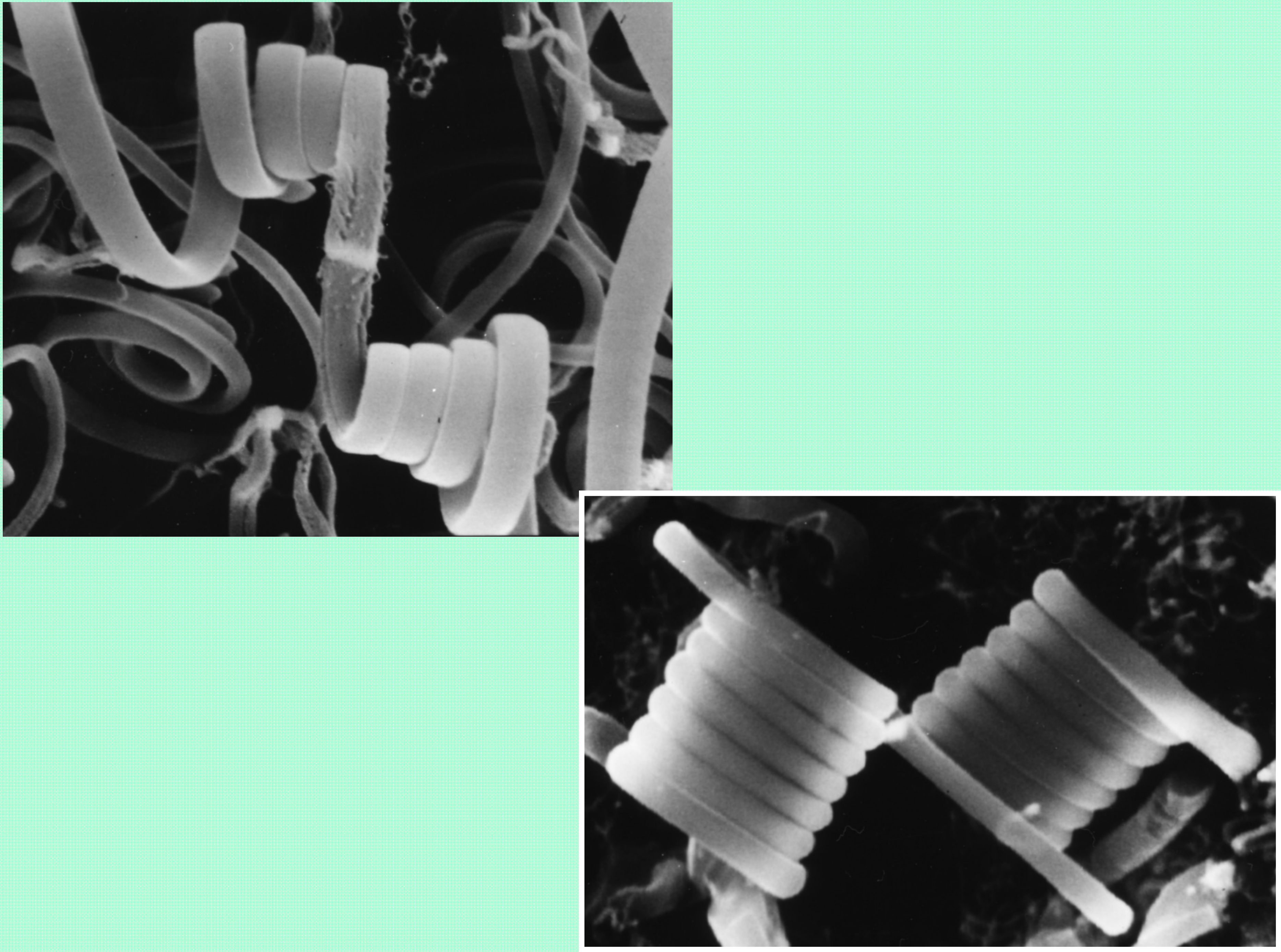
（触媒粒が成長点となり、右巻きと左巻きの一重コイルがペアーとなって成長している

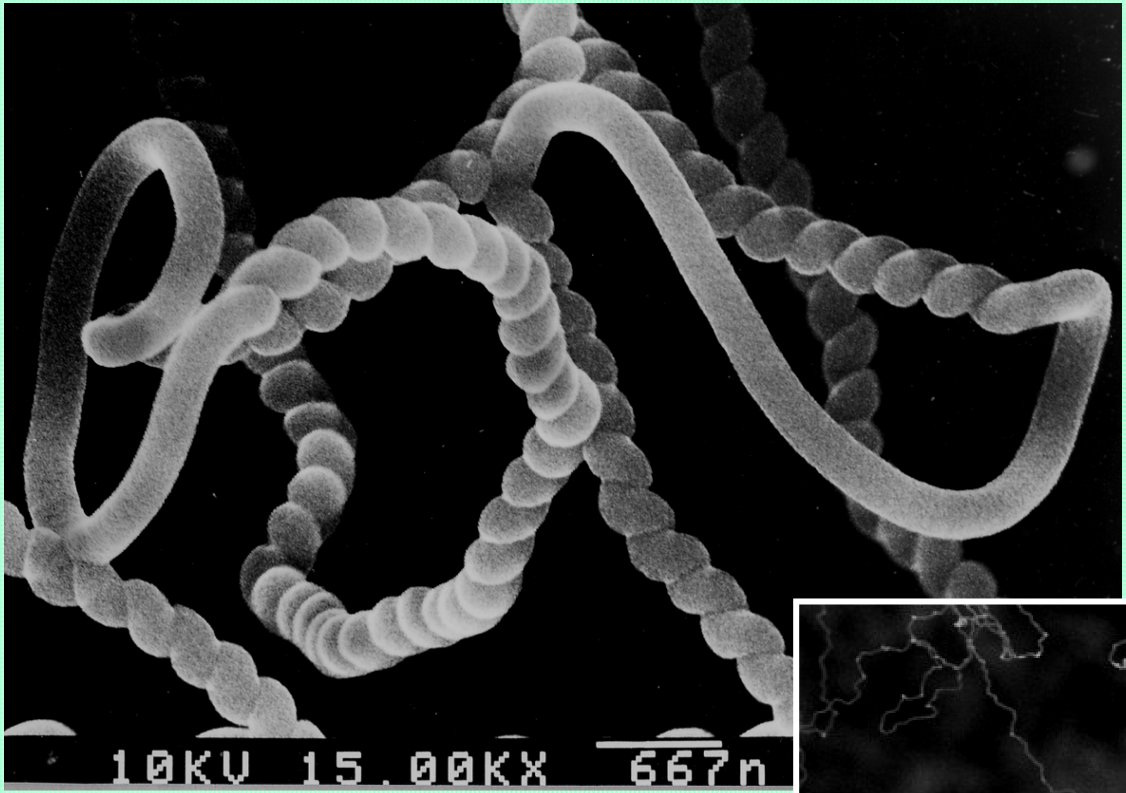

R
触媒粒
L
05KV 2.00KX 5.00μ 6367


05KV 2.50KX 4.00μ 6379

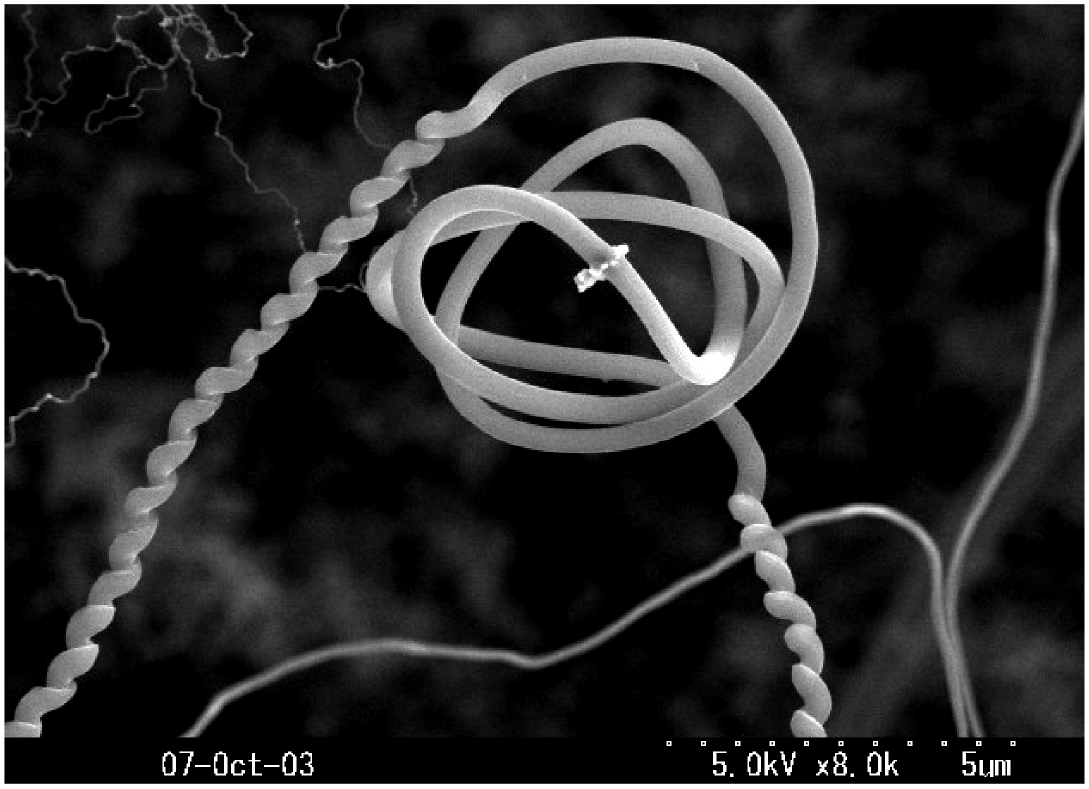



10 μm

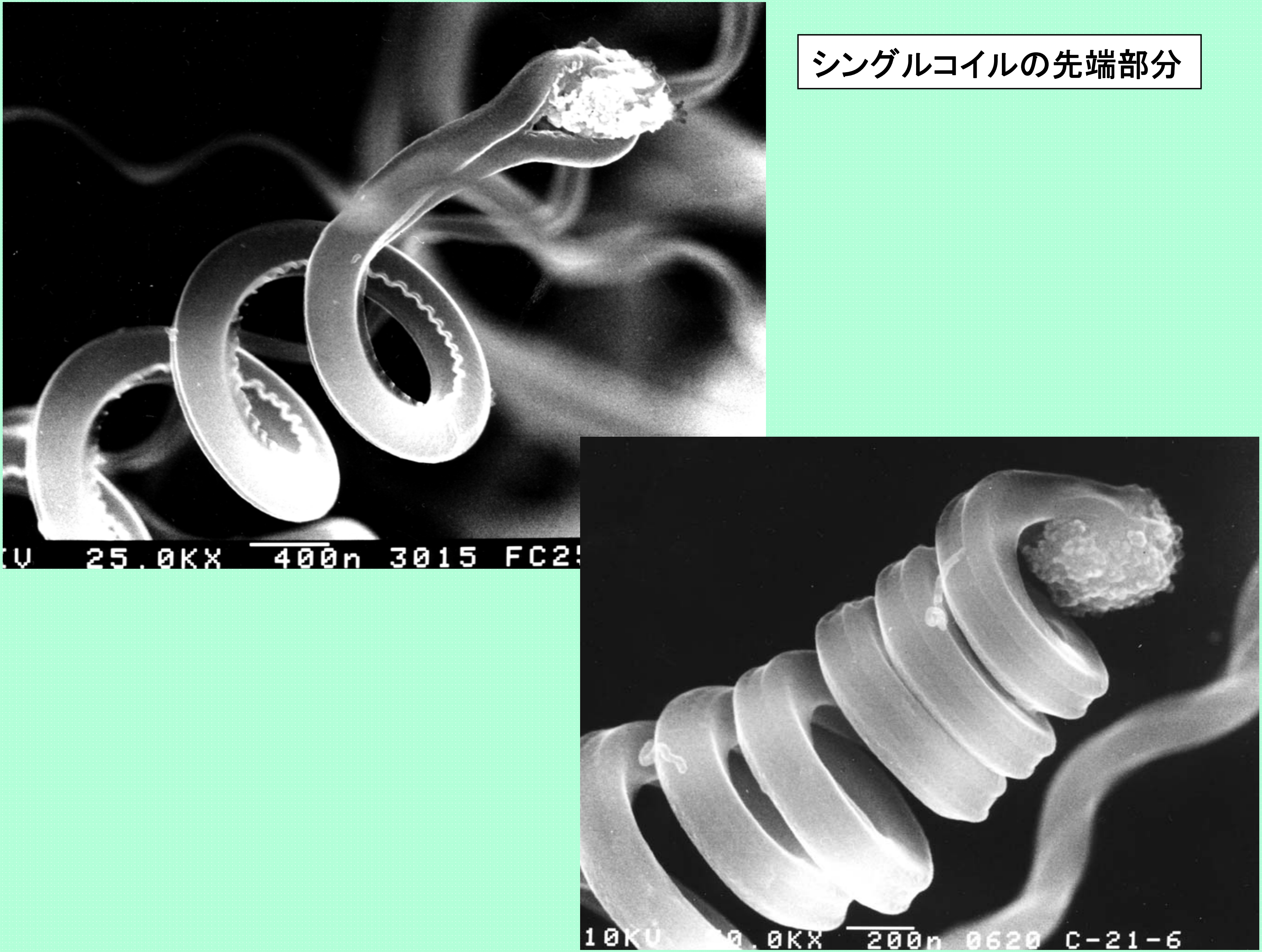



10KV 15.00KX 667n

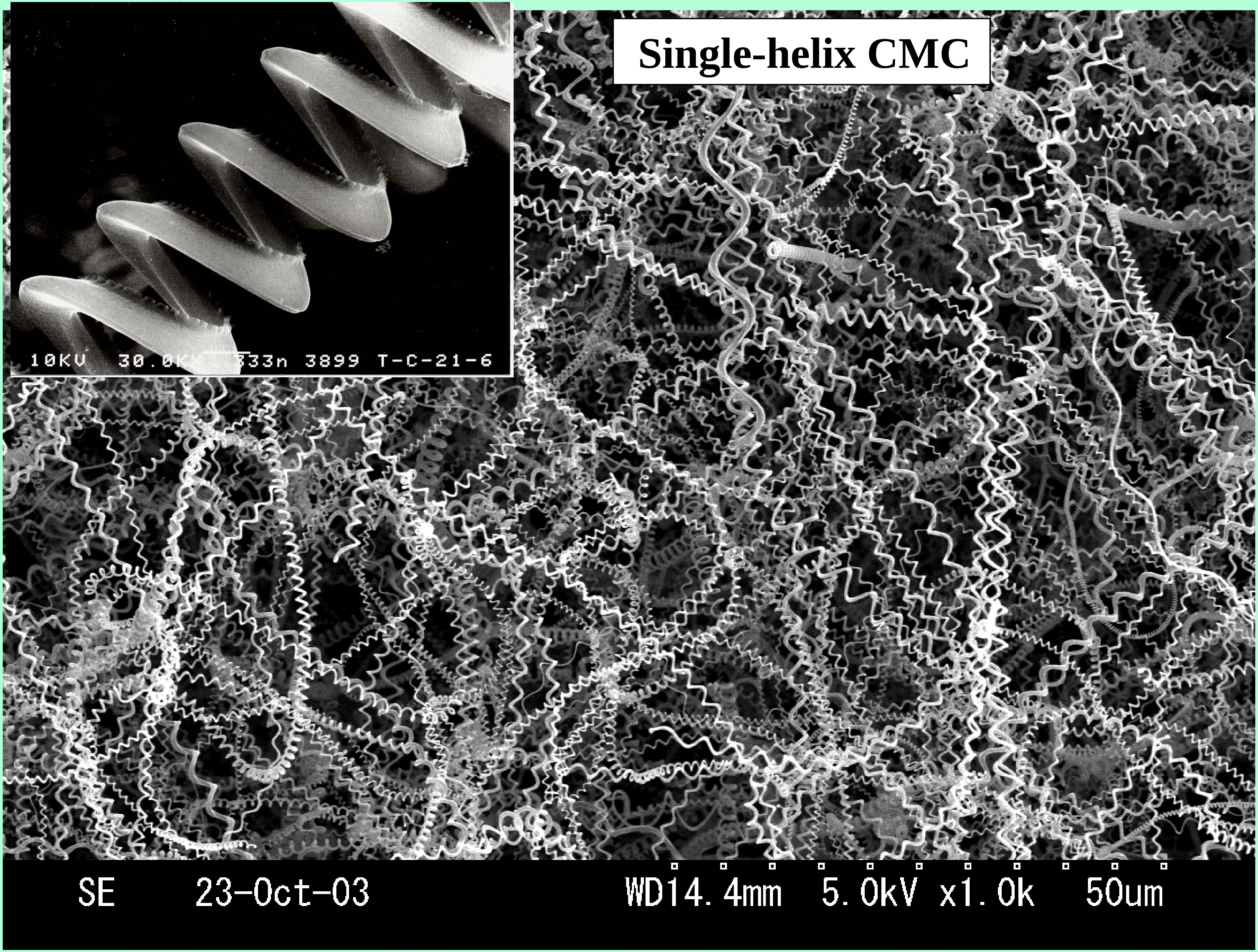
- コイル状に巻いて成長していたものが、なぜ、途中で巻くのを停止するのか？
- 再度巻き始める理由は？


07-Oct-03
5.0kV x8.0k 5um

シングルコイルの先端部分

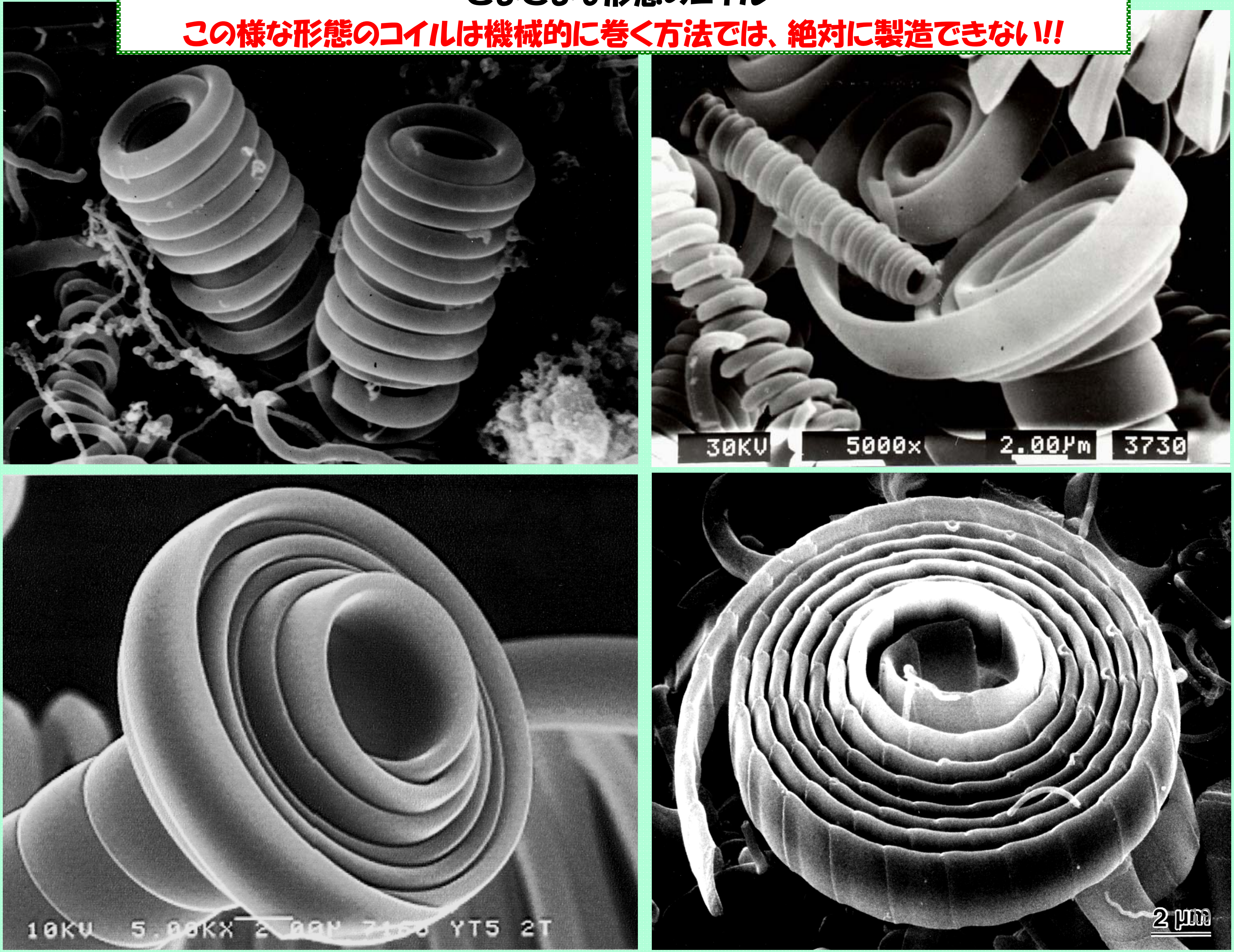

KV 25.0KX 400n 3015 FC25
10KV 0.0KX 200n 0620 C-21-6

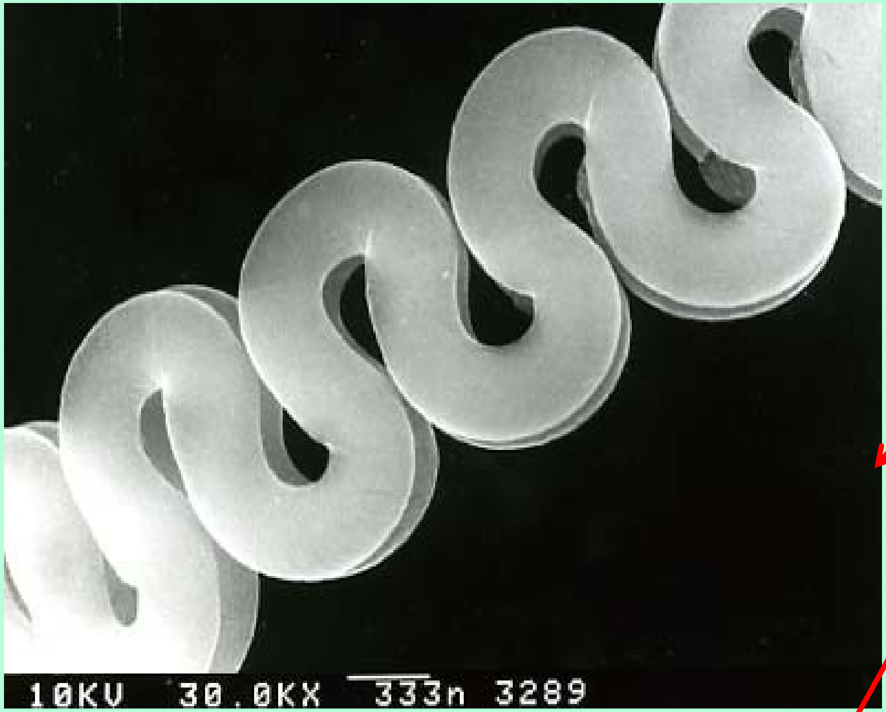
Single-helix CMC


10KV 30.0KX 333n 3899 T-C-21-6
SE 23-Oct-03 WD14.4mm 5.0kV x1.0k 50um

さまざまな形態のコイル：

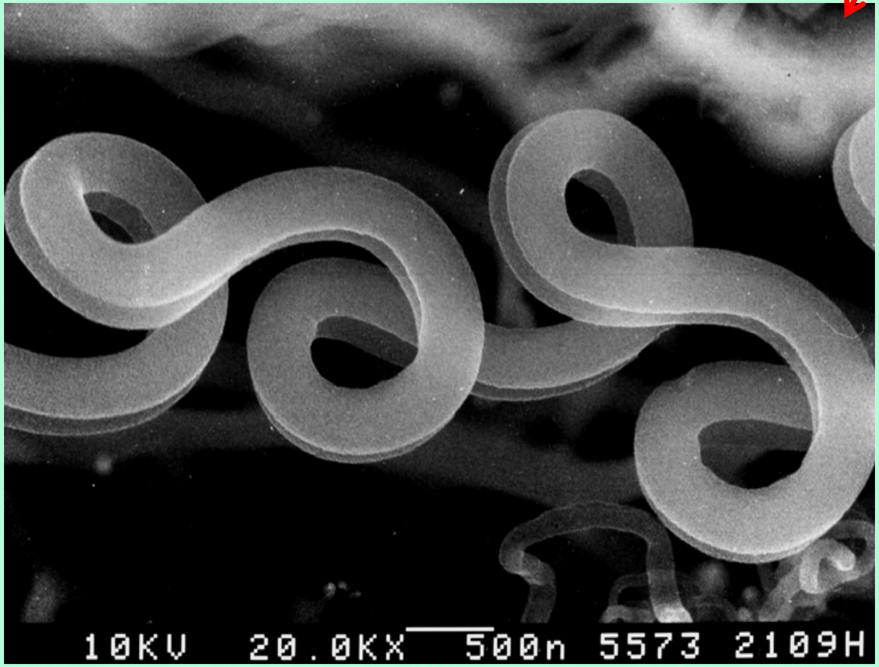
この様な形態のコイルは機械的に巻く方法では、絶対に製造できない!!


30KV
5000x
2.00µm
3730
10KV 5.00KX 2.00µ 7150 YT5 2T
2 µm

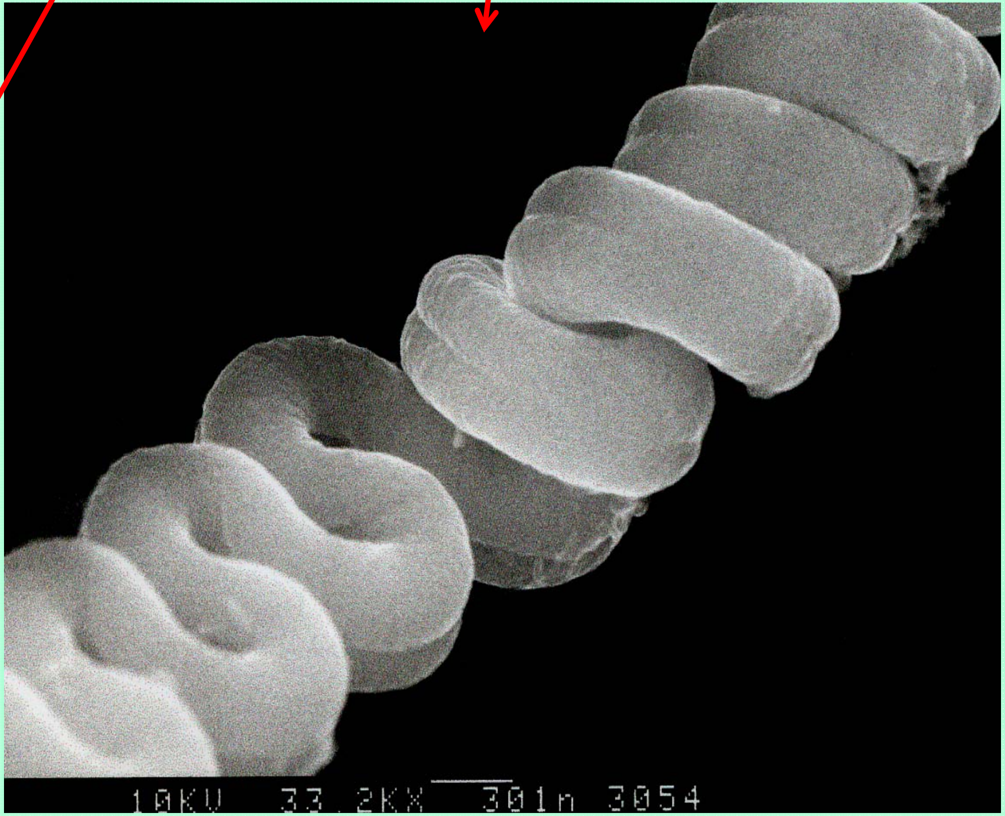

10KV 30.0KX 333n 3289

ジグザグ状のファイバー

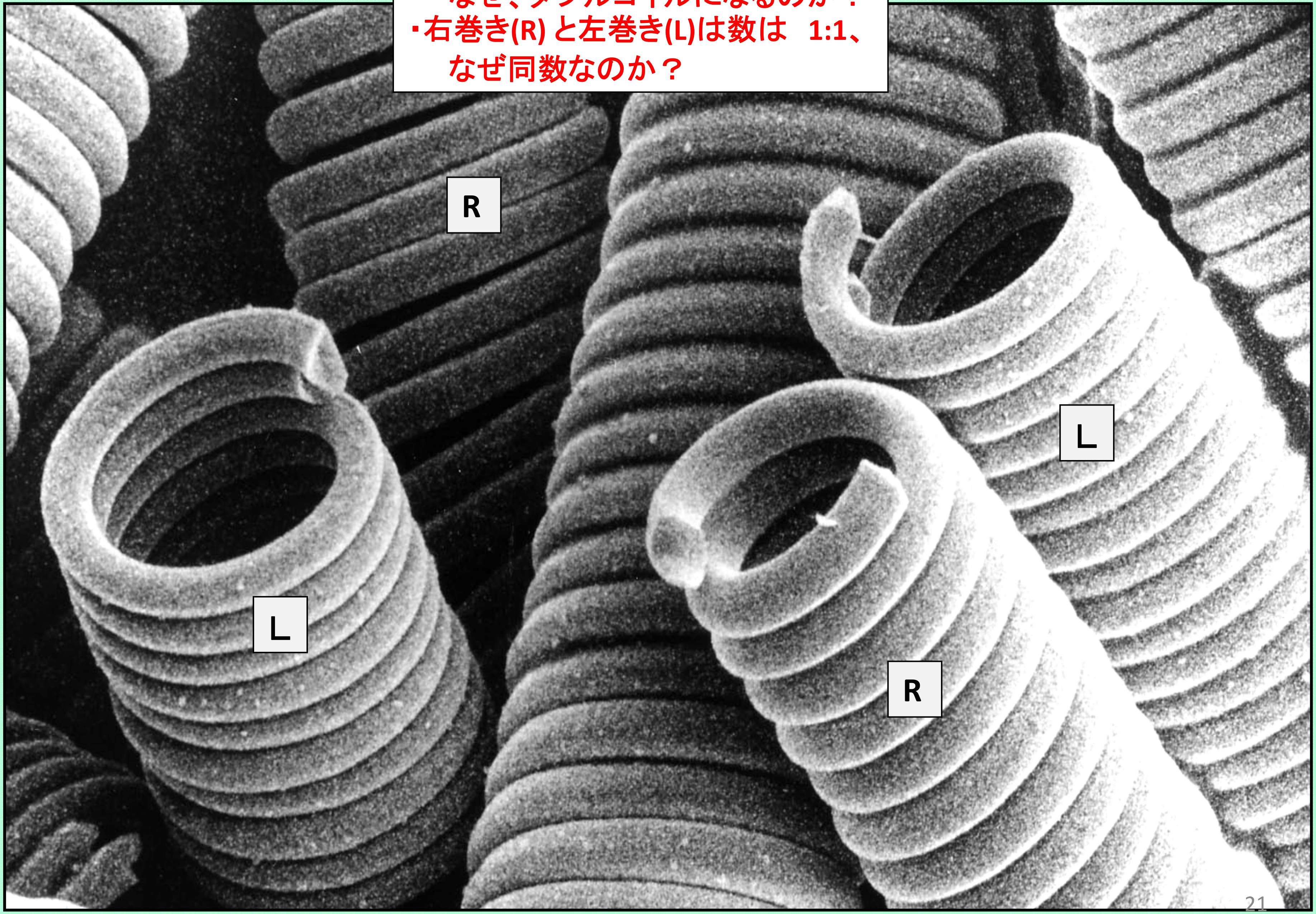
コイルの前駆体？

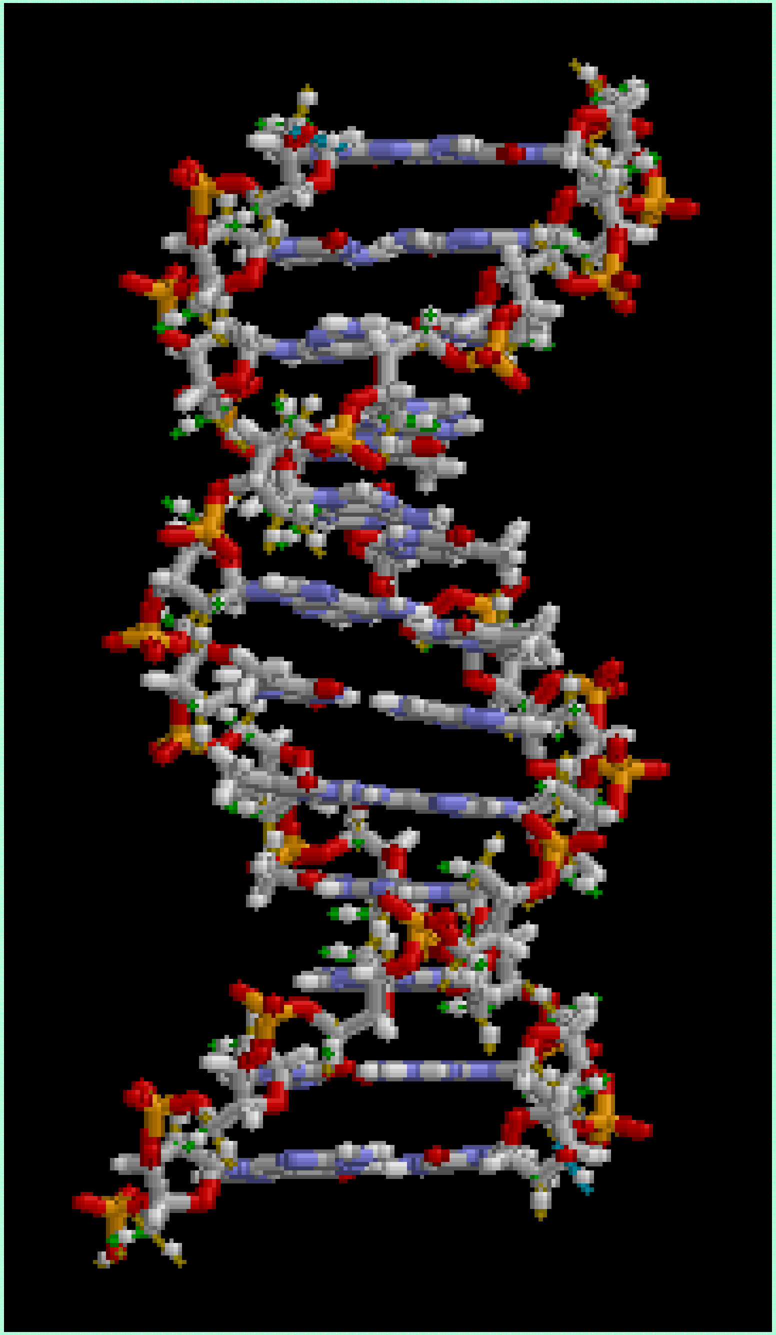

10KV 20.0KX 500n 5573 2109H

2次元的から3次元的に

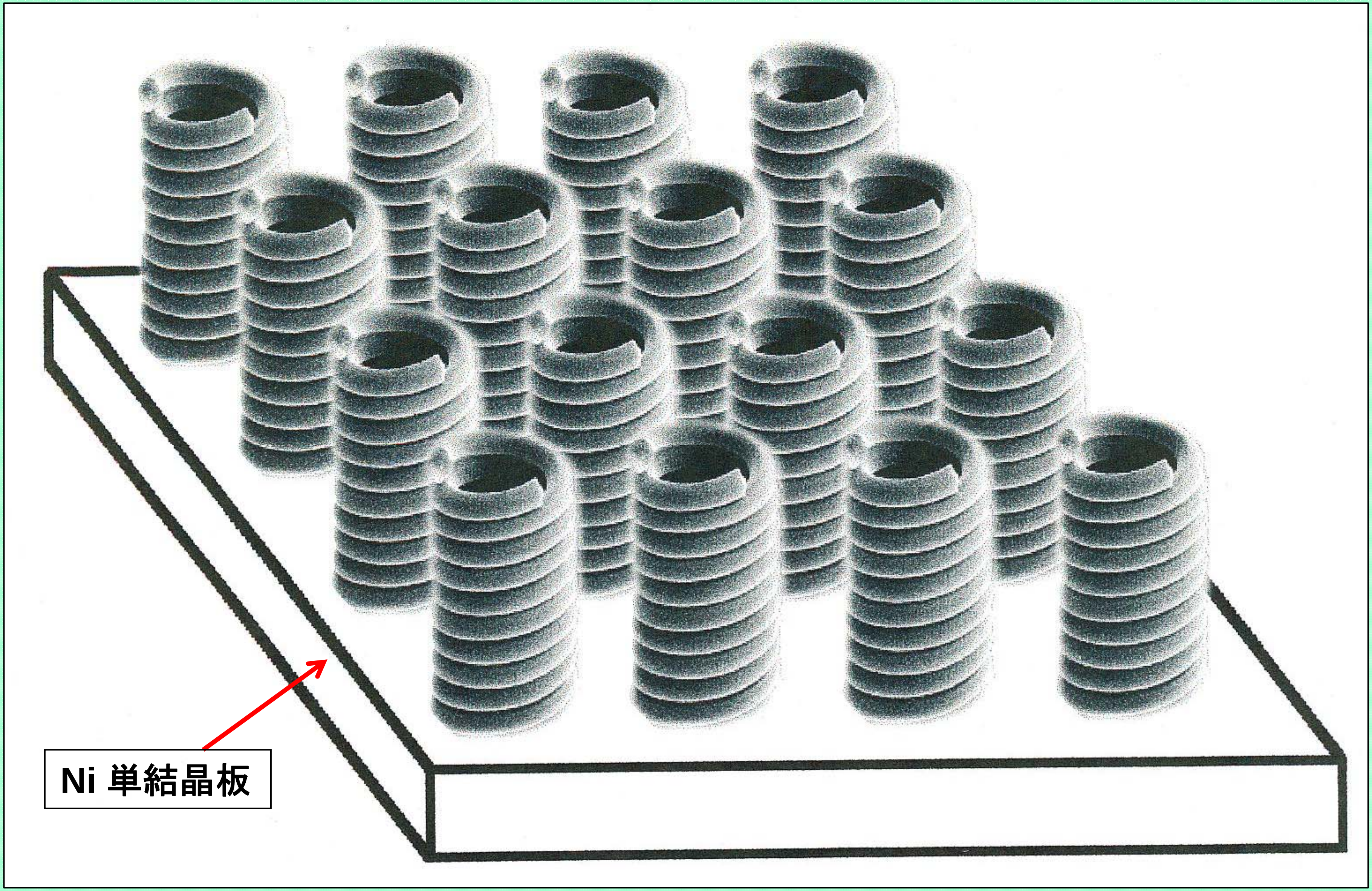

10KV 33.2KX 301n 3054

- 99.9%がダブルコイル
  なぜ、ダブルコイルになるのか？
- 右巻き(R) と左巻き(L)は数は 1:1、
  なぜ同数なのか？

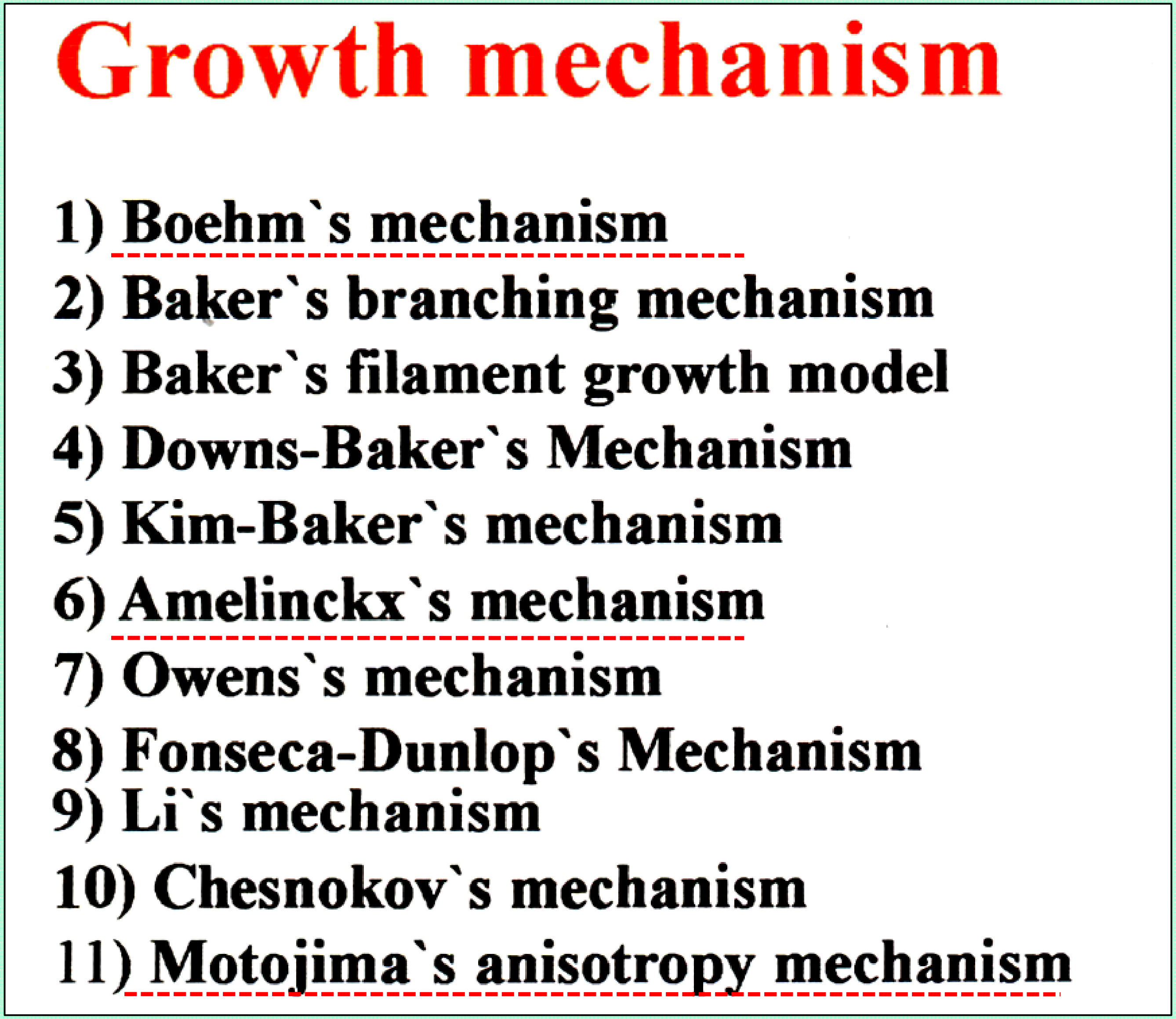




Ni単結晶上へのCMCのキラル成長？



提案されているコイルの成長メカニズム例



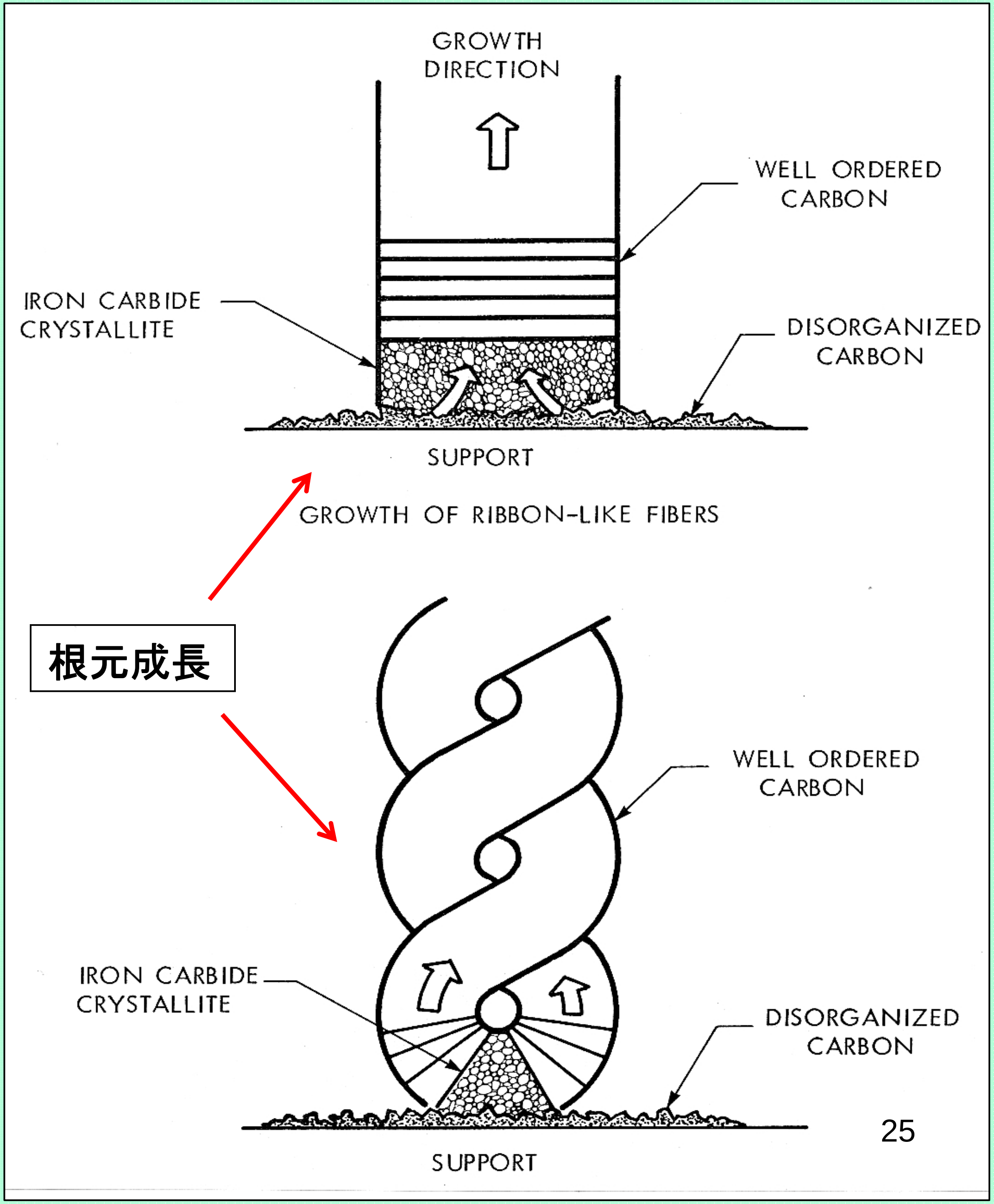
Growth mechanism

1) Boehm`s mechanism
2) Baker`s branching mechanism
3) Baker`s filament growth model
4) Downs-Baker`s Mechanism
5) Kim-Baker`s mechanism
6) Amelinckx`s mechanism
7) Owens`s mechanism
8) Fonseca-Dunlop`s Mechanism
9) Li`s mechanism
10) Chesnokov`s mechanism
11) Motojima`s anisotropy mechanism

1973, Boehm

Carbon from carbon monoxide disproportionation on Ni-Fe catalysts: morphological studies and possible growth mechanisms

Carbon, 11, 583-590(1973)


GROWTH DIRECTION
WELL ORDERED CARBON
IRON CARBIDE CRYSTALLITE
DISORGANIZED CARBON
SUPPORT
WELL ORDERED CARBON
IRON CARBIDE CRYSTALLITE
DISORGANIZED CARBON
SUPPORT

GROWTH OF RIBBON-LIKE FIBERS

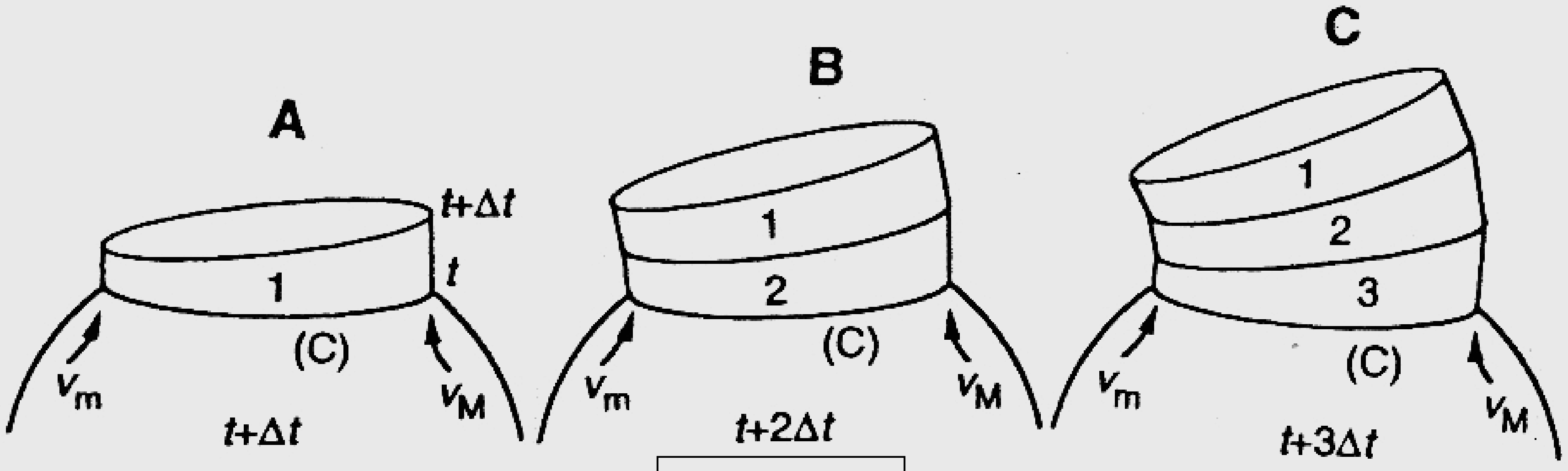
根元成長

Amelinck`s Mechanism(Nature,　1994)：

- Co, C_2H_2
- 駆動力：触媒粒子からの炭素の析出速度の空間的速度の異方性
　（spatial-velocity hodograph)

問題点：

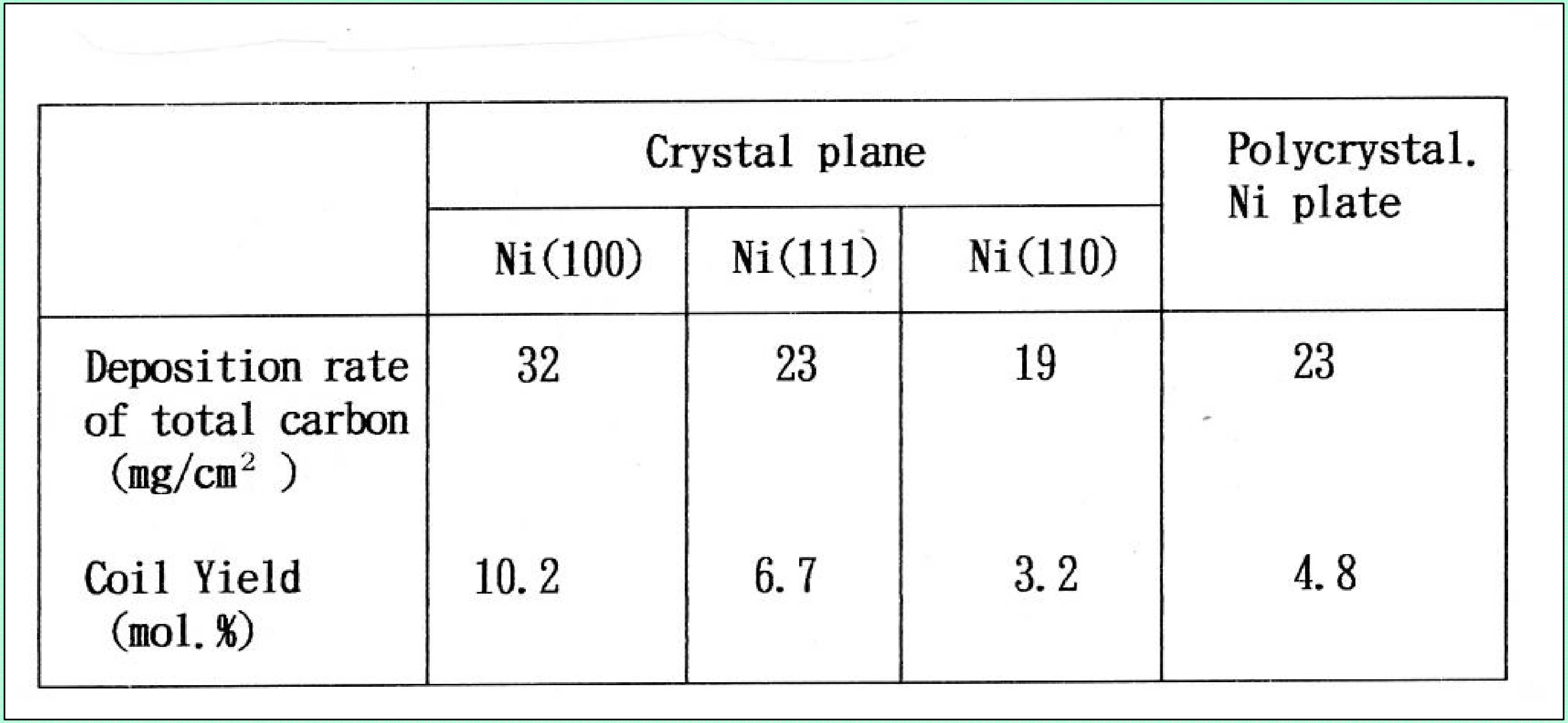
- Hodographのデータがない
- 2次元のみで3次元についての考察がない
- シングルヘリックスのみ


A
t+Δt
t
1
(C)
v_m
v_M
t+Δt
B
1
2
(C)
v_m
v_M
t+2Δt
C
1
2
3
(C)
v_m
v_M
t+3Δt

Co　触媒

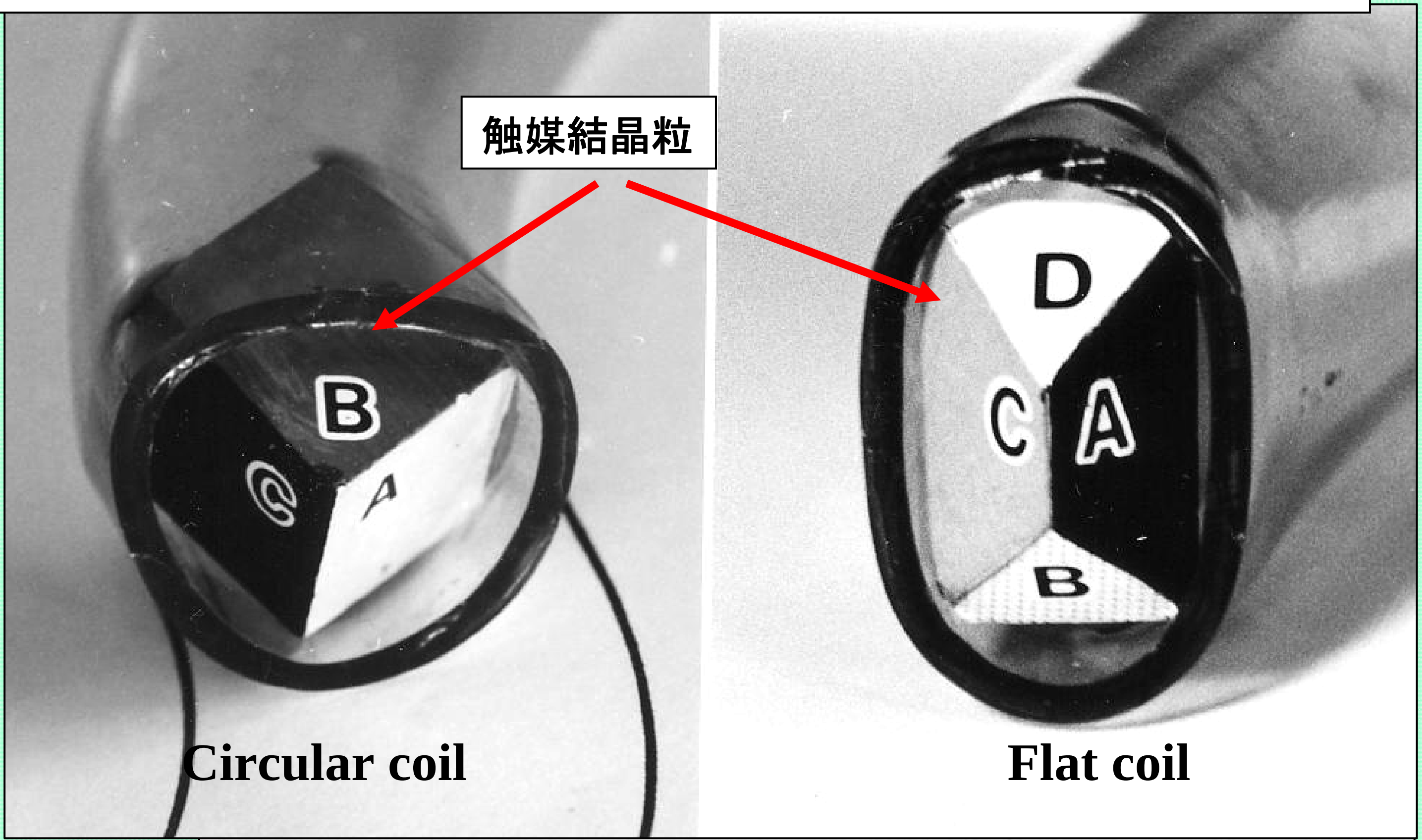
基本的に直線的に成長する気相成長炭素繊維が、コイル状に巻きながら成長する理由は？（コイル形成のメカニズムは？）：

触媒（単結晶）面により、CMC成長速度に違い（異方性）があるため？



	Crystal plane			Polycrystal. Ni plate
	Ni(100)	Ni(111)	Ni(110)	
Deposition rate of total carbon (mg/cm^2)	32	23	19	23
Coil Yield (mol.%)	10.2	6.7	3.2	4.8

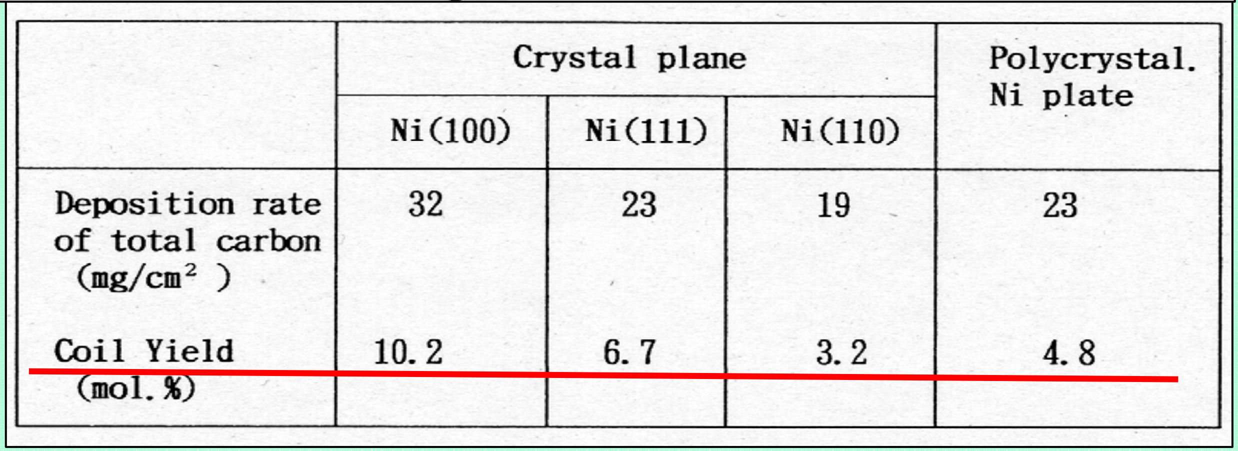
Motojima`s Anisotropic Mechanism （触媒結晶粒の各結晶面における触媒活性の異方性がコイル状に巻く駆動力となる）



Circular coil

Flat coil

Ni 単結晶を用いた際のCMCのコイル収率



	Crystal plane			Polycrystal. Ni plate
	Ni(100)	Ni(111)	Ni(110)	
Deposition rate of total carbon (mg/cm²)	32	23	19	23
Coil Yield (mol.%)	10.2	6.7	3.2	4.8

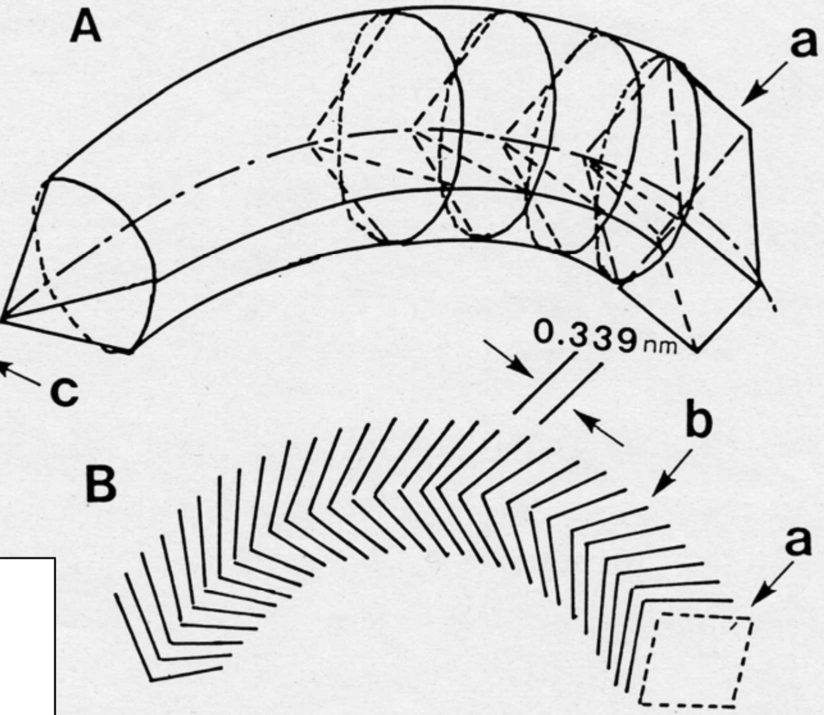


Fig. 36

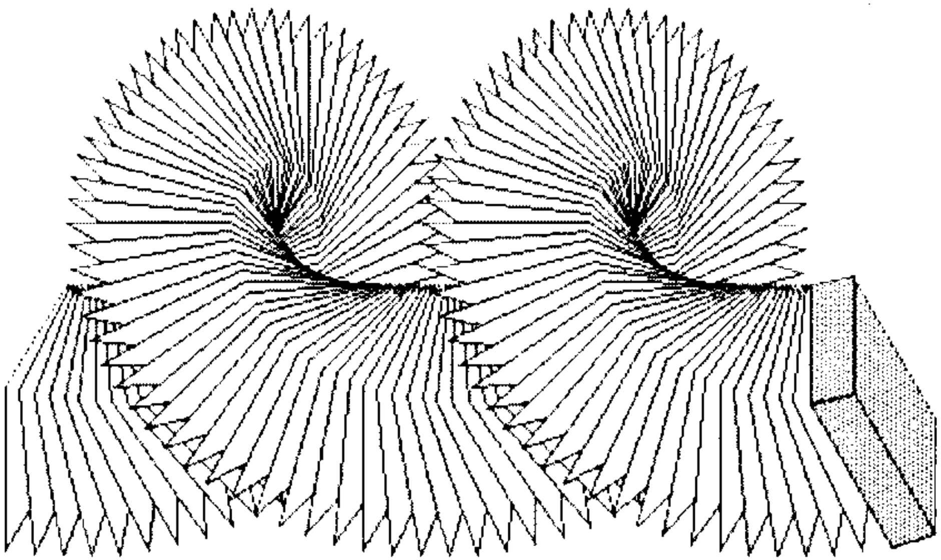
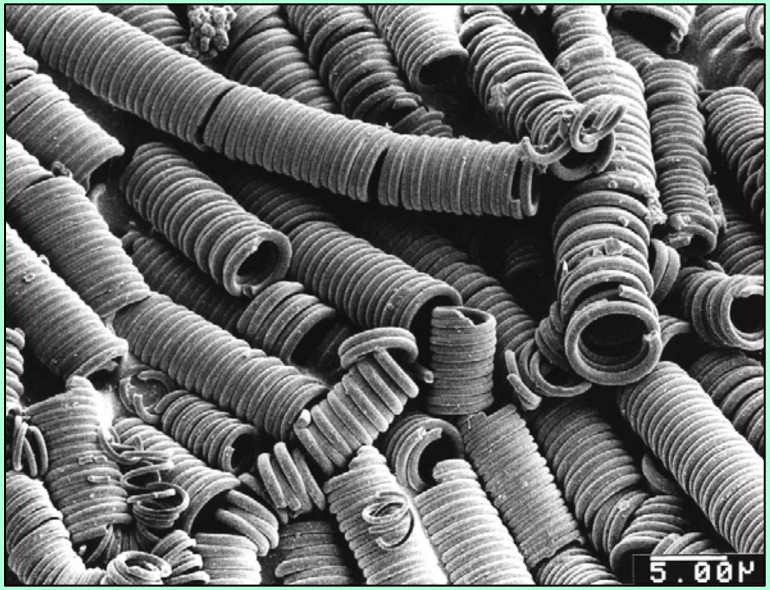


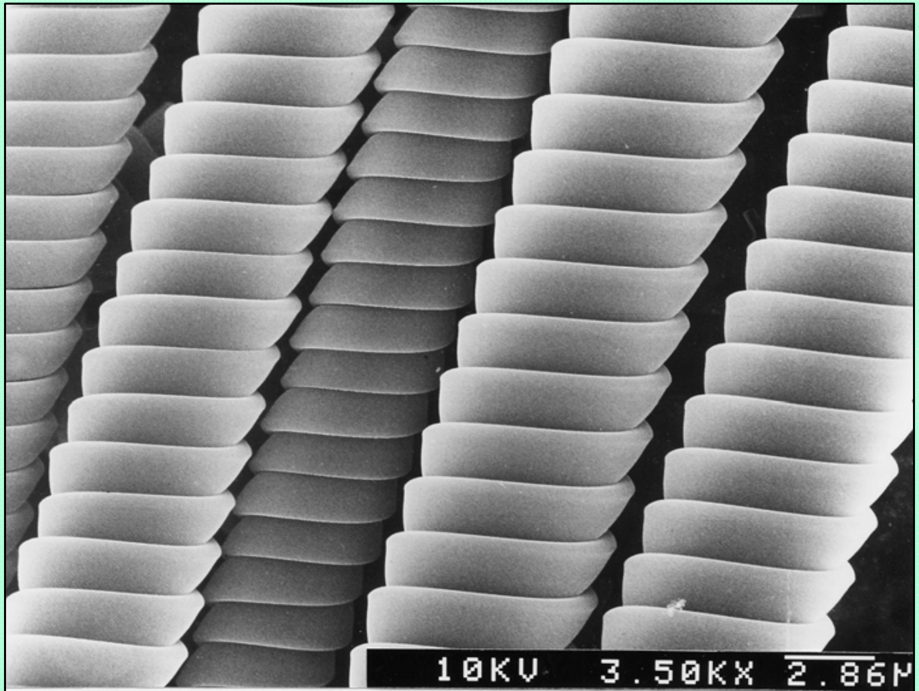
Figure 9. Schematic rendition of spiral nanofiber where the interlayer spacing at edges is wider than that at central regions

ACヒーター加熱では、なぜほとんどが扁平コイルとなるのか？



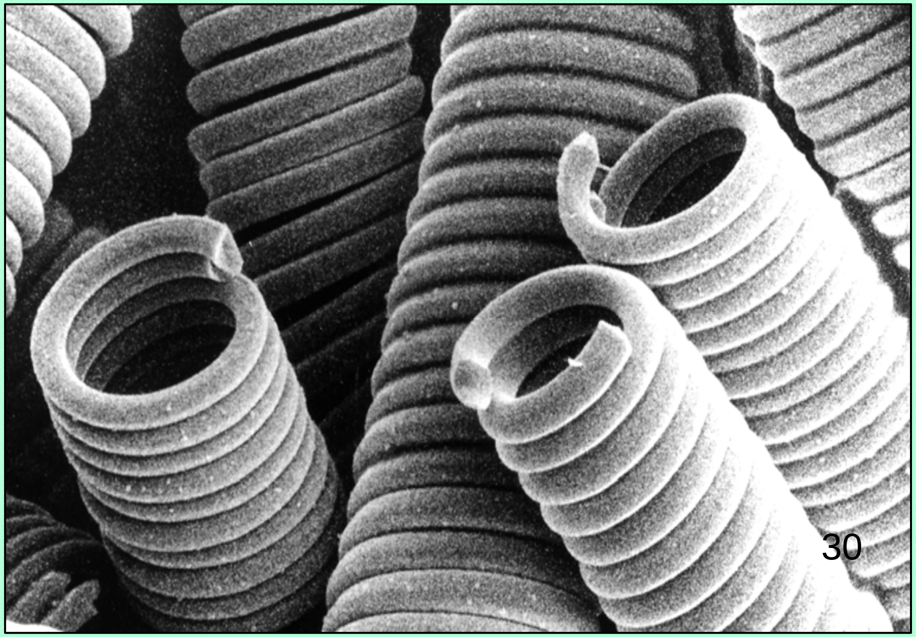
長く成長したCMCの根元部分に見られる破断したコイル（円形コイル）

With EM wave



規則性カーボンマイクロコイル
（多くのコイルは、断面が扁平なカーボンファイバーから構成され、一定の
コイル径で非常に規則的に巻いており、コイル長さは5~10 mmに達する）

Without EM wave



ファーバーの扁平化（扁平コイル形成）メカニズム？

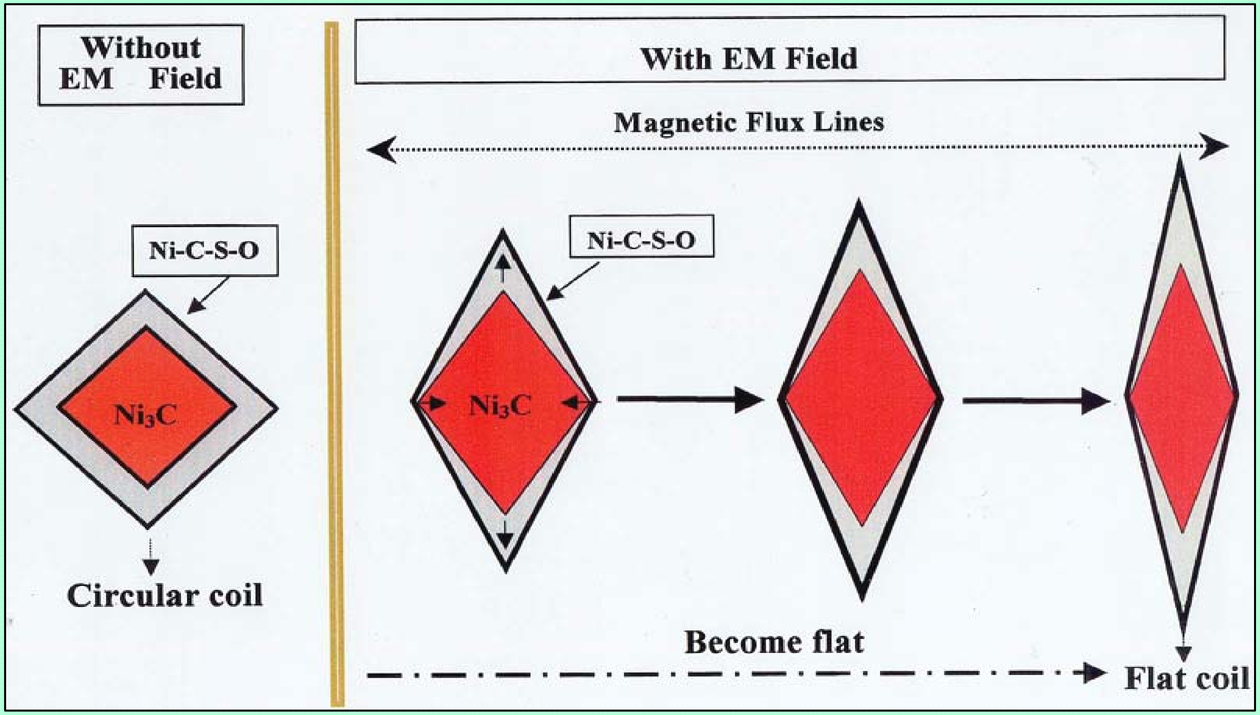
Diamagnetic ?

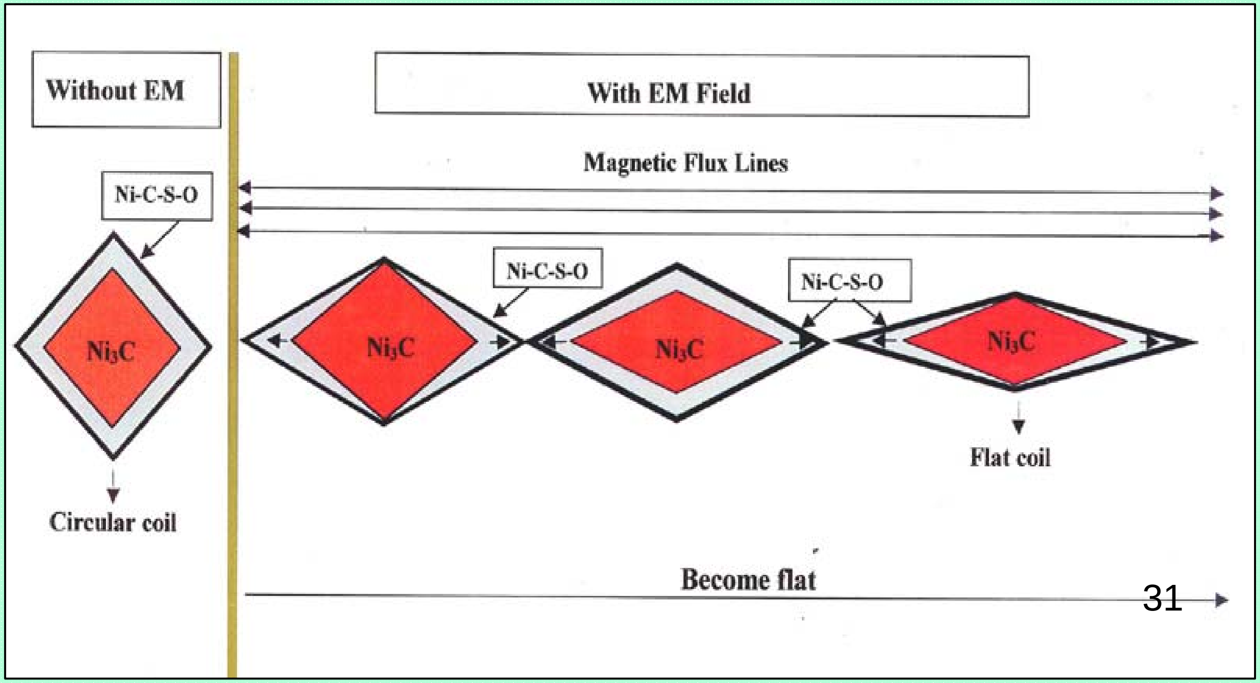
↑

触媒の磁気特性

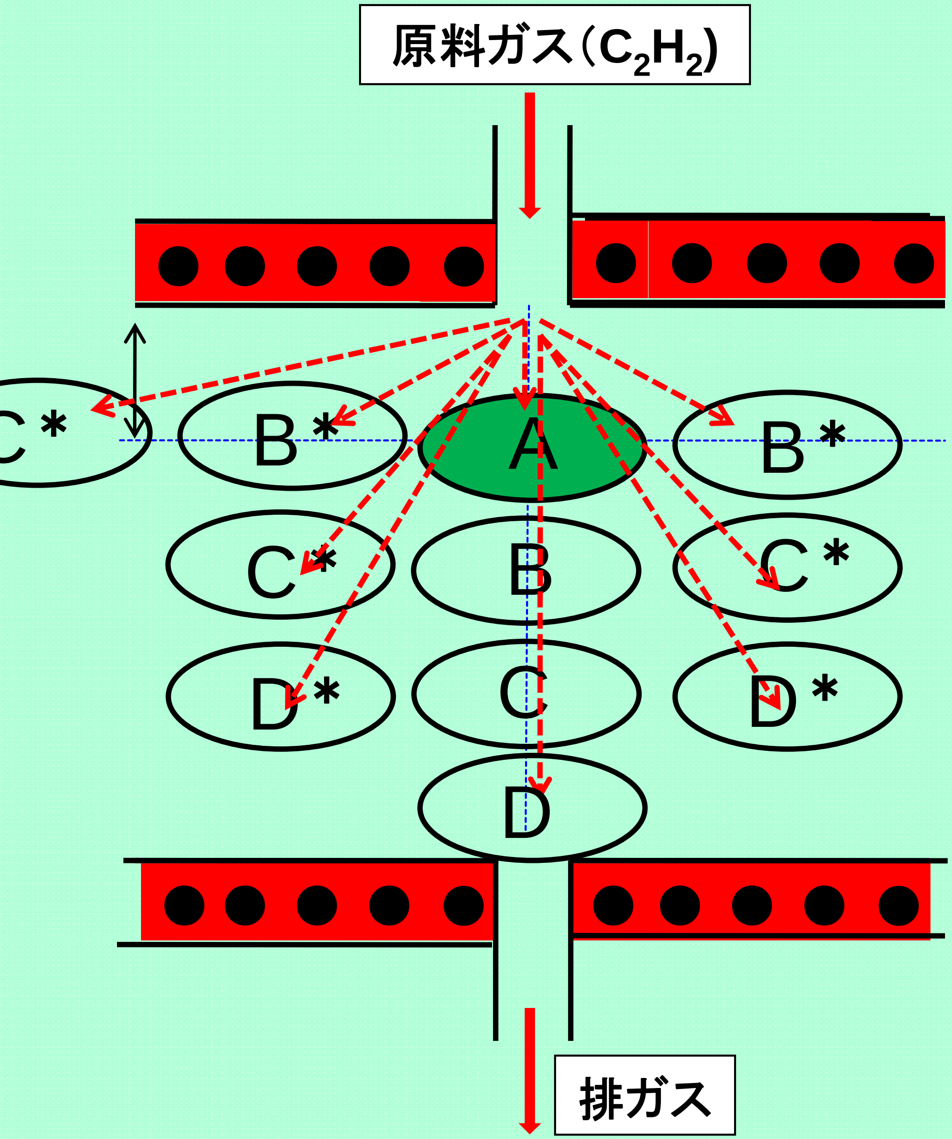
↓

Paramagnetic ?


Without EM Field
With EM Field
Magnetic Flux Lines
Ni-C-S-O
Ni-C-S-O
Ni_3C
Ni_3C
Circular coil
Become flat
Flat coil

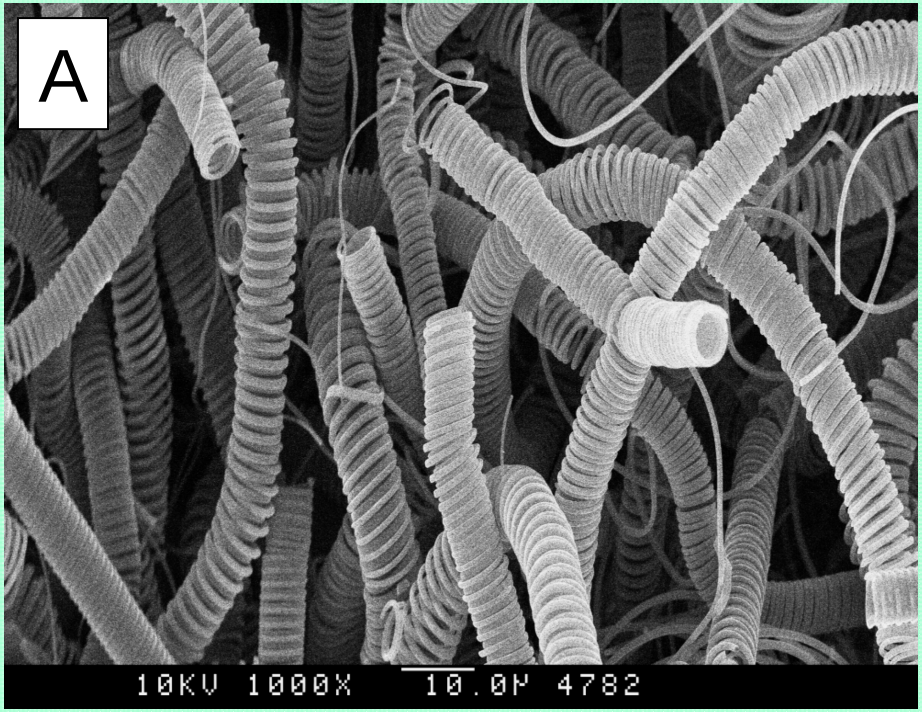

Without EM
With EM Field
Magnetic Flux Lines
Ni-C-S-O
Ni-C-S-O
Ni-C-S-O
Ni_3C
Ni_3C
Ni_3C
Ni_3C
Circular coil
Flat coil
Become flat

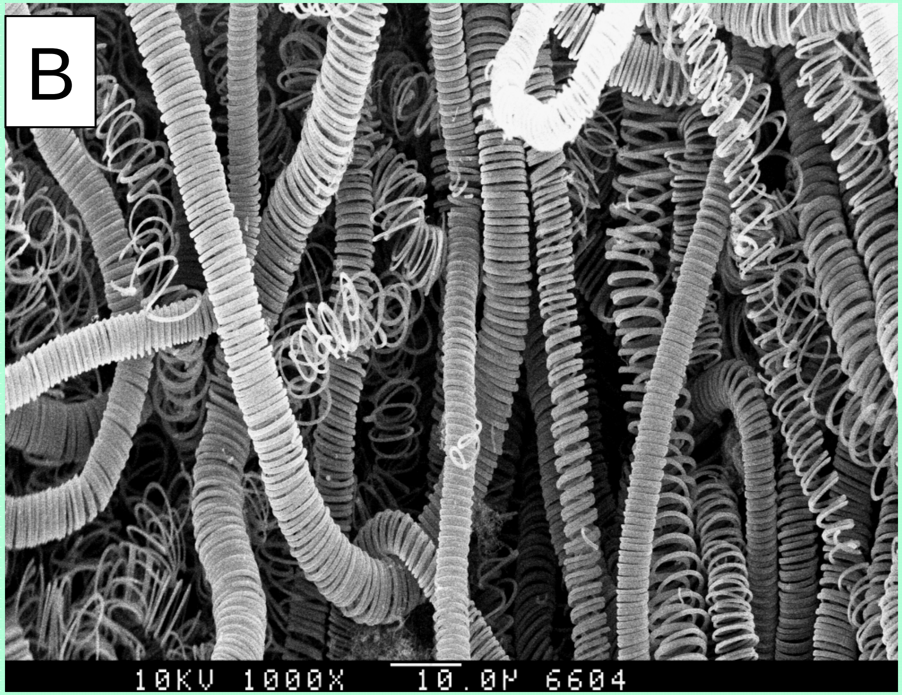
CMCの析出パターン(2): 基材位置の影響

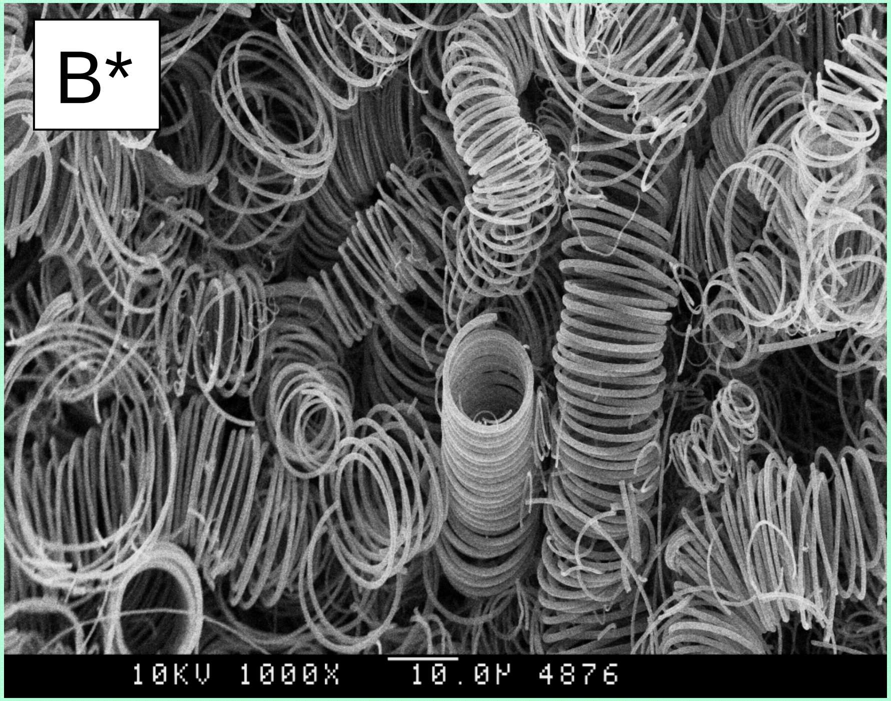

原料ガス(C_2H_2)

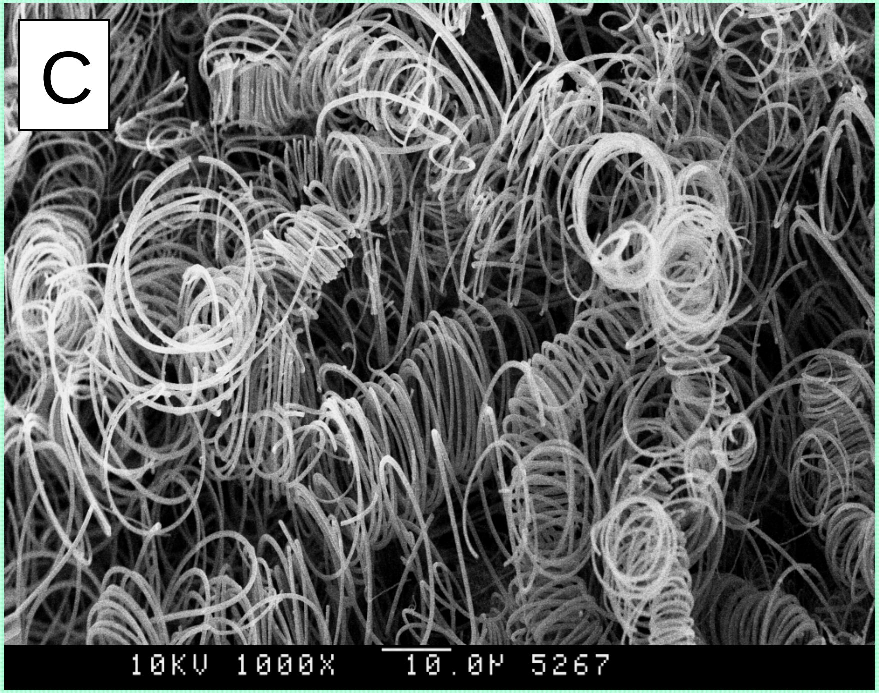
排ガス

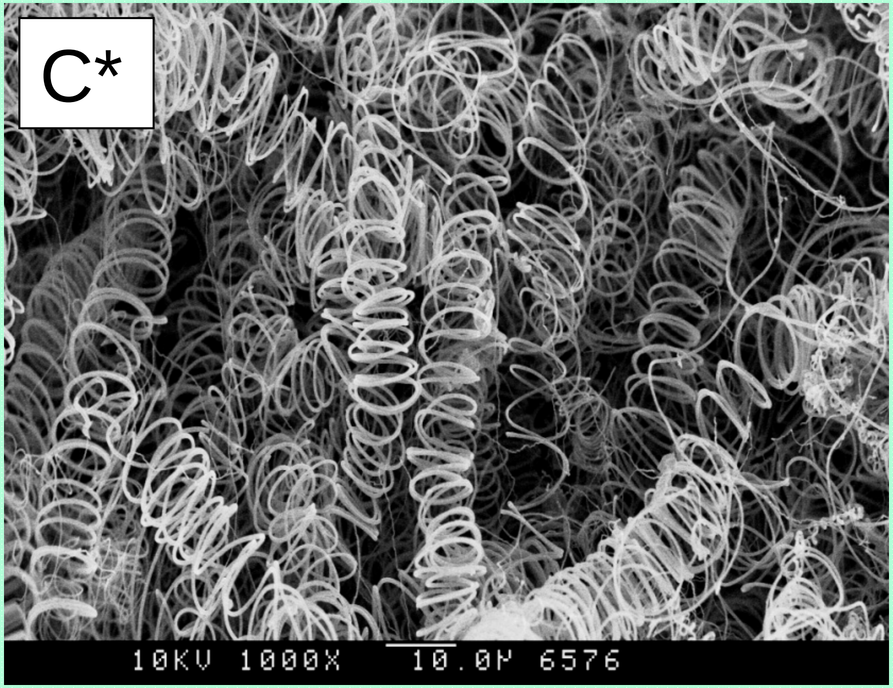
C*
B*
A
B*
C*
B
C*
D*
C
D*
D

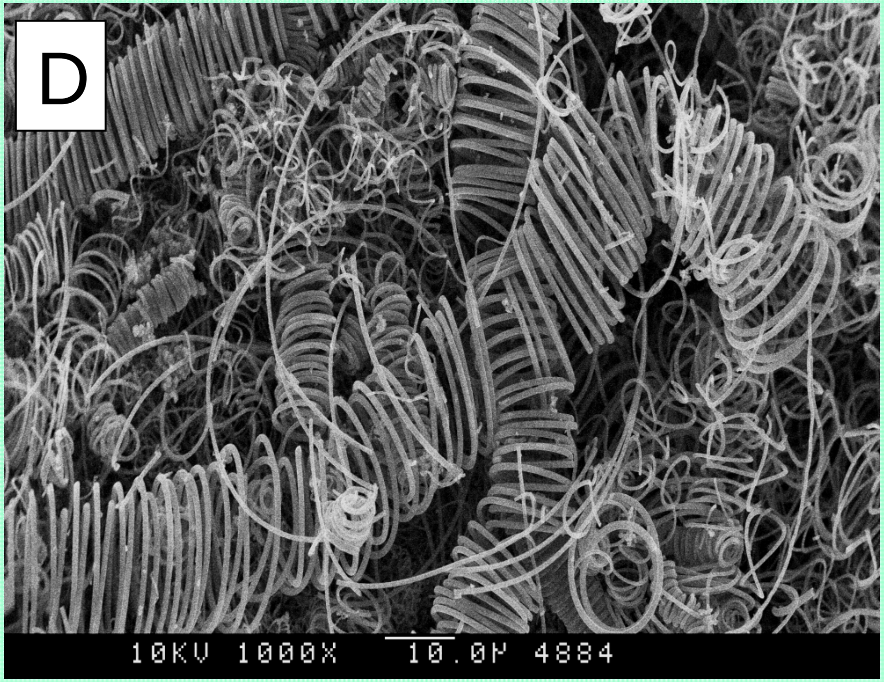

A
10KV 1000X 10.0µ 4782


B
10KV 1000X 10.0µ 6604

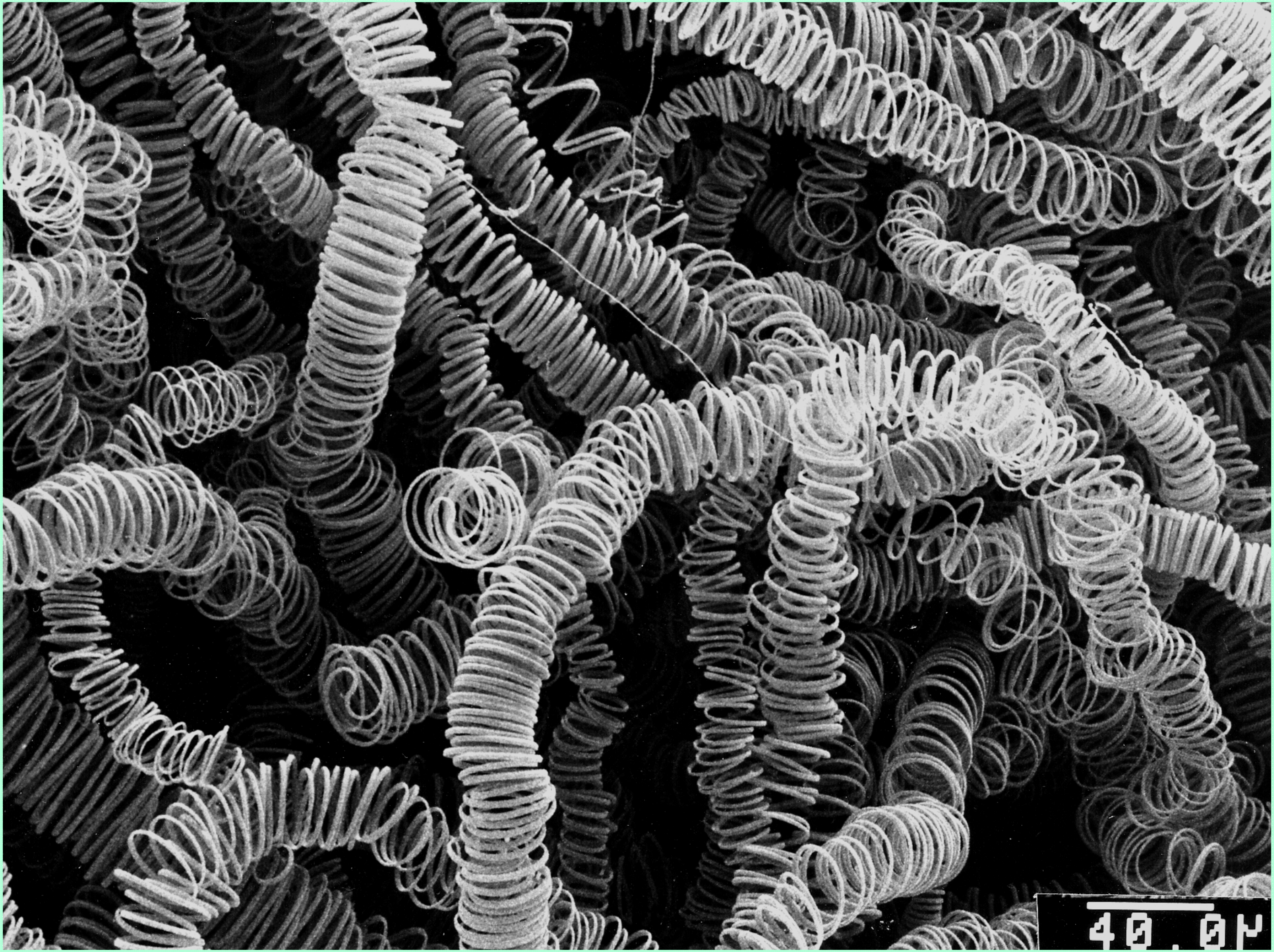

B*
10KV 1000X 10.0µ 4876


C
10KV 1000X 10.0µ 5267


C*
10KV 1000X 10.0µ 6576

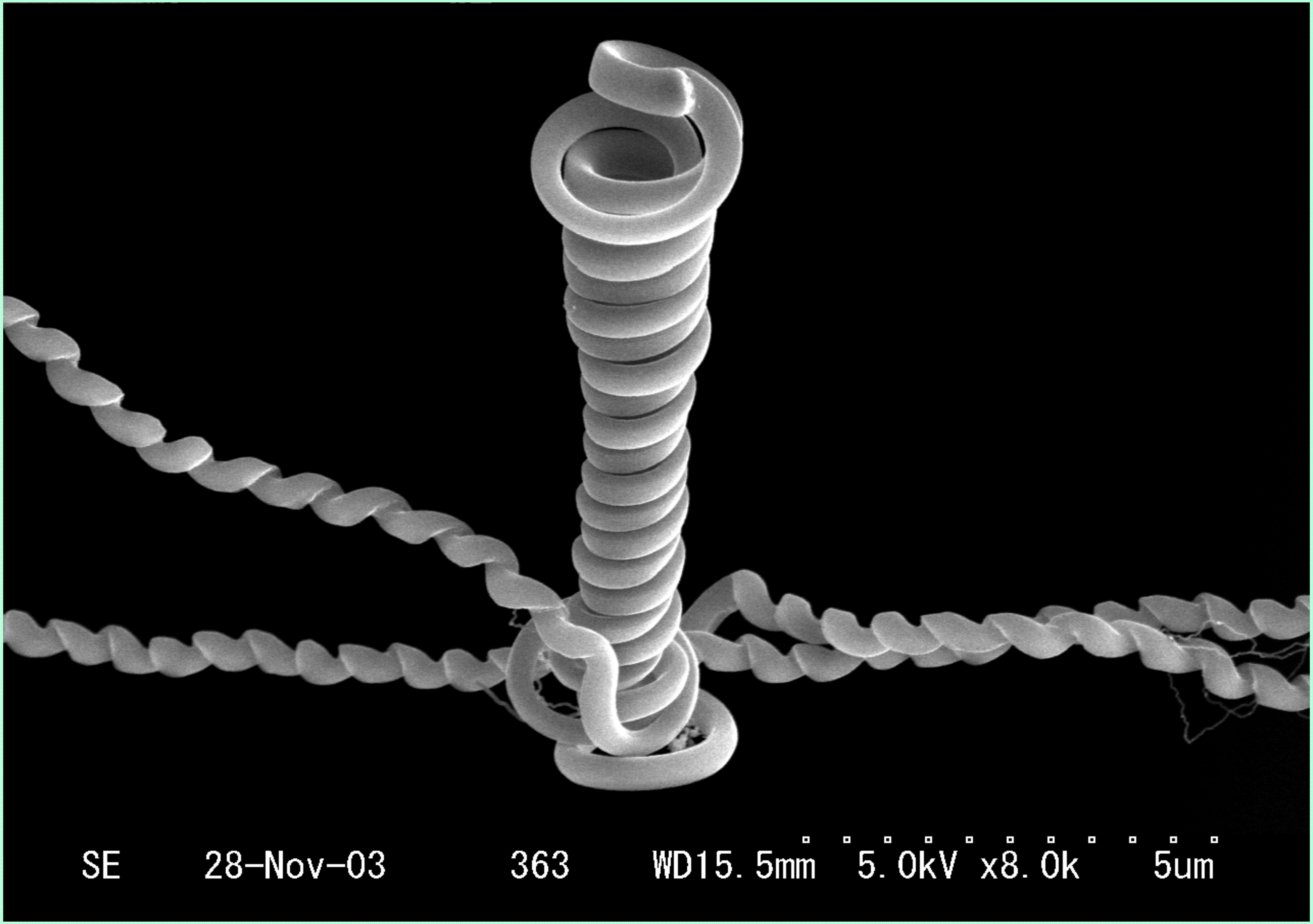

D
10KV 1000X 10.0µ 4884

超弾力性CMC



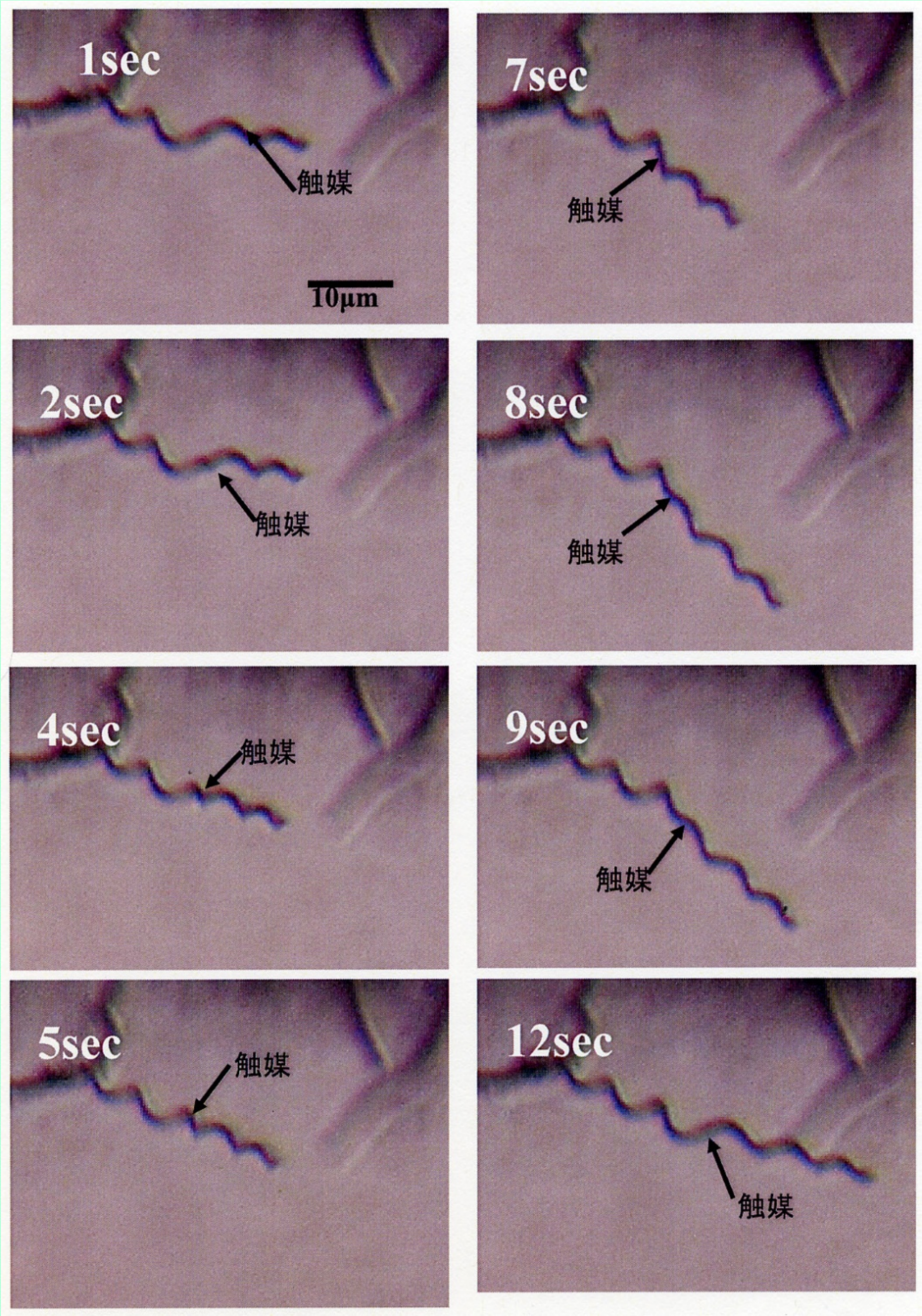
－日本セラミックス協会－

『第31回(2006)セラミックスに関する顕微鏡写真展, 最優秀賞

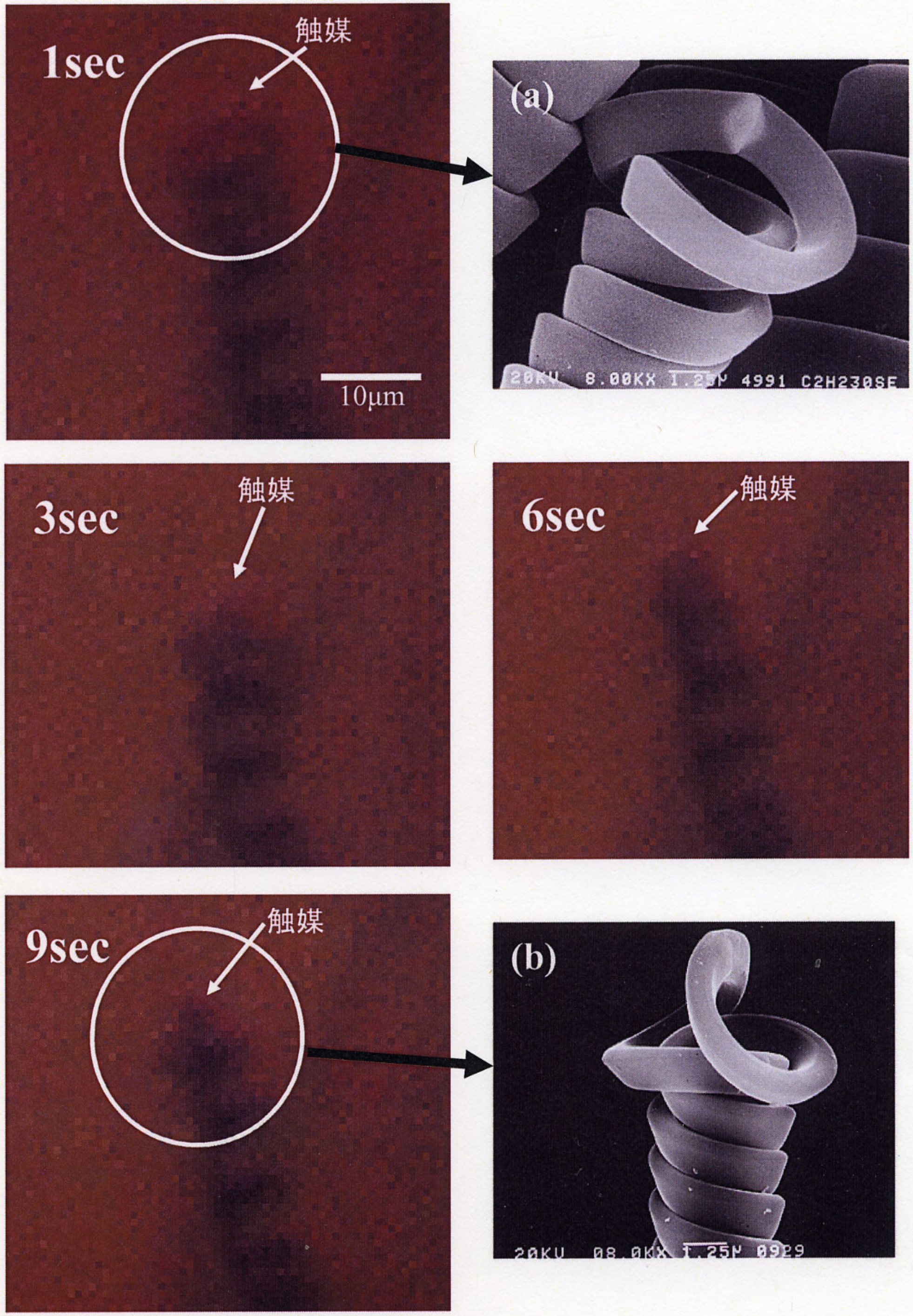

SE
28-Nov-03
363
WD15.5mm
5.0kV
x8.0k
5um

ツイスト状カーボンナノコイルから成長したダブルヘリックス状カーボンマイクロコイル（CMC）

シングルコイルの
成長パターンの
その場観察


1sec
触媒
10μm
2sec
触媒
4sec
触媒
5sec
触媒
7sec
触媒
8sec
触媒
9sec
触媒
12sec
触媒

ダブルコイルの成長パターンのその場観察


1sec
触媒
10μm
(a)
20KV 8.00KX 1.25μ 4991 C2H230SE
3sec
触媒
6sec
触媒
9sec
触媒
(b)
20KV 08.0KX 1.25μ 0929