

総説

## コイル状カーボンファイバーの気相合成

元島 栖二, 川口 雅之\*, 岩永 浩\*\*

### Preparation of Coiled Carbon Fibers by CVD

Seiji Motojima, Masayuki Kawaguchi\* and Hiroshi Iwanaga\*\*

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering,  
Gifu University, Gifu 501-11, Japan

\*Ube Research Center, Central Glass Co. Ltd., 5253 Okiube, Ube 755, Japan

\*\*Faculty of Liberal Arts, Nagasaki University, Nagasaki 852, Japan

Coiled carbon fibers were prepared by catalytic pyrolysis of acetylene at 500–800°C using Ni powder as a catalyst. It was found that the presence of small amounts of impurity gas, such as H<sub>2</sub>S, PCl<sub>3</sub>, was indispensable for the growth of coiled carbon fibers with good yield and reproducibility. Maximum yield (about 80%) of the coiled carbon fibers were obtained using PCl<sub>3</sub> as an impurity. Optimum flow rate of PCl<sub>3</sub> was 0.05–0.1 ml/min, and coiled carbon fibers were not obtained at a flow rate of zero or above 0.15 ml/min. Morphology and growth mechanism of the coiled carbon fibers were discussed. The mechanical property of the coiled carbon fibers were examined.

**KEYWORDS:** Carbon fiber, CVD, Acetylene, Coiled carbon fiber

#### 1. はじめに

炭素繊維強化複合材料 (CFRP) などの先進複合材料は、他の材料では得られない多くの優れた特性を有している。しかし、その製造プロセス上、次のような問題点も指摘されている。①強化材のマトリックスへの均一分散性が悪い。②加工性が悪い。③強化材のマトリックスからの抜け (プルアウト) が起こりやすい。これらの問題点は、強化材が直線状で、その表面が平滑であること

に少なからず起因していると考えられる。この直線状の強化材を3次元的な形のコイル状にすることができれば、これらの問題点は大幅に改善できるものと期待される。コイル状のファイバーやウイスキーを複合材料の強化材として考えた場合、繊維直径は数ミクロン以下、コイル径は10μm以下であることが望ましい。しかし、そのようなコイル状のファイバーやウイスキーは、現在のところ合成されていない。

著者らは、最近不純物活性化CVD (化学気相析出) 法により、反応条件を厳密に制御すると、一段でコイル状の窒化ケイ素ファイバーが合成できることを見出した<sup>1)–4)</sup>。さらに、アセチレンをニッケル触媒下で熱分解すると、コイル状のカーボンファイバーが高い収率で得られることを見出した<sup>5), 6)</sup>。金属触媒存在下でアセチレンなどの炭化物を熱分解したり、一酸化炭素を不均化反応

岐阜大学工学部応用化学科: 〒501-11 岐阜市柳戸 1-1

\* セントラル硝子(株) 宇部研究所

: 〒755 宇部市沖宇部 5253

\*\* 長崎大学教養部: 〒852 長崎市文教町

させると、炭素繊維がコイル状に巻きながら成長することは古くから知られている<sup>7)-13)</sup>。しかしその詳細なモルフォロジー、成長メカニズム、機械的、電気的特性などはほとんど明らかにされていない。窒化ケイ素や炭素繊維以外に、SiC<sup>14), 15)</sup>、GaP<sup>16)</sup>、GaAs<sup>17), 18)</sup>、MnAs<sup>19)</sup>、ZnS<sup>17)</sup> などについても、気相からのコイル状のファイバーやウイスカーの成長が報告されている。しかし、そのほとんどが、ごくまれに何本かのファイバーやウイスカーが偶然にコイル状に巻いて成長したものであり、その成長は極めて気紛れ的で再現性はほとんどないと考えられる。

本稿では、ごく最近著者らの研究室で開発に成功した、コイル状カーボンファイバーについて、合成法、合成条件、モルフォロジー、機械的特性、成長メカニズムなどについて紹介する。

### 2. 合成法

Fig. 1 に用いた装置図と代表的な温度分布を示す。外部加熱した不透明石英製横型反応管（内径約30mm）内にグラファイト基板をおき、アセチレン+水素+アルゴン混合ガスを導入して常圧で反応を行った。基板にはニッケル粉末（平均粒径約5 μm）を均一に塗布した。アセチレンは、市販のアセトン溶解品（A社およびB社製）およびジメチルホルムアミド溶解高純度品（純度99.9995%）の二種類を用いた。不純物ガスとして、アセトン、三塩化リン、四塩化ケイ素などを原料ガスに少量添加してその影響を検討した。

### 3. コイル状カーボンファイバーの合成条件

コイル状カーボンファイバー（以下カーボンコイルと略す）は、原料ガスの導入側（Fig. 1の斜線部分）のみに析出し、基板の中央部およびガス下流部では粉末（アセチレンブラック）が析出した。この状況は、反応管の中央部分の温度を下げてほとんど同じであった。アセチレンブラックはふわふわした真っ黒色をしているのに対し、カーボンコイルはそれより多少塊状で灰色がかっているため、両者を区別することができる。原料ガス流量は、特に断らない限り、 $C_2H_2 = 30$  sccm (ml/min),  $H_2 = 70$  sccm, Ar = 40 sccmとし、また反応時間は15分とした。

反応温度の影響：Fig. 2 に反応温度とコイルおよび全ファイバー（直線状+コイル状）の収率との関係を示す。ここでアセチレンはA社製のものを使用し、また不純物ガスは添加しないで反応を行った。カーボンコイルは600~800℃の範囲で成長し、特に700℃前後で最も良く成長し、最高収率約30%が得られた。また、カーボン

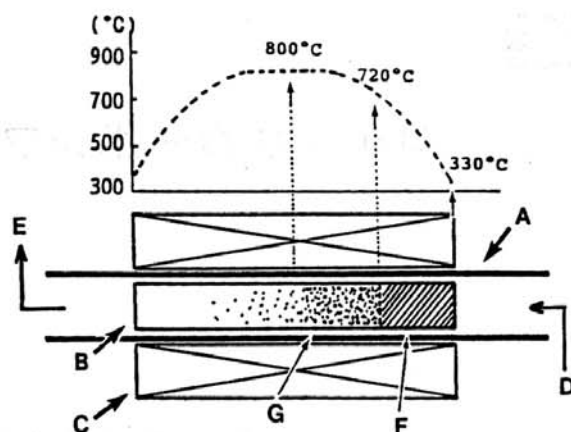


Fig. 1 Schematic apparatus, representative temperature profile, and deposition region. A) Reaction tube (quartz, 30 mm i.d.), B) graphite plate, C) electric furnace, D)  $C_2H_2+H_2+Ar$  gas inlet, E) gas outlet, F) growth region of the coiled carbon fibers, G) deposition region of carbon powders.

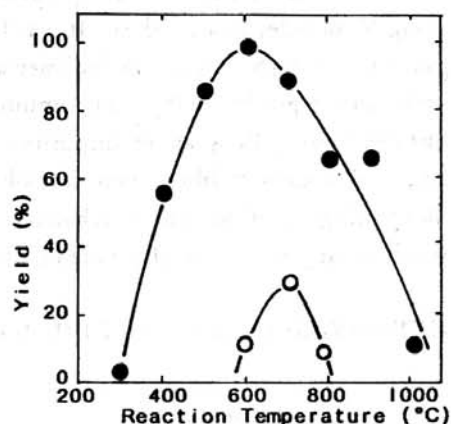


Fig. 2 Effect of reaction temperature on the yield of total carbon fibers (●) and coiled carbon fibers (○).  $C_2H_2$ : 50 sccm, Ar: 50 sccm, reaction time: 1 hr.

コイルの最低析出温度は約400℃であった。不純物ガスとして $PCl_3$ を原料ガスを約0.1%添加した場合、850℃でも少量のコイルが成長し、また最低析出温度は約550℃であった。またカーボンコイルの収率は約700℃で80~90%という極めて高い値を示した。すなわち、ニッケル触媒を用いたアセチレンの熱分解によるカーボン

コイル合成の最適温度は約 700°C である。

**反応時間の影響：**カーボンコイルのコイル長さは、反応時間と共に増加し、一時間で 200～300 μm に達した。最大長さ 2～5 mm のカーボンコイルが得られている。反応時間が長くなると、コイルが互いに絡み合うため長さを測定することは極めて困難となる。

**ニッケル触媒の種類の影響：**種々のメーカー（C～F 社製）のニッケル微粉末（いずれも平均粒径は 1～5 μm、純度 99% 以上）を用いて 750°C で実験を行った。なおアセチレンは C 社のものを用い、これに不純物ガスとして硫化水素を 0.03% 添加した。その結果、C 社のニッケルが最も高い収率（約 25%）を示し、E 社のものが最も低い収率（約 10%）を示した。この違いが何に基づくものなのかは明らかではないが、E 社製のものは結晶性が悪く、これが収率に影響しているものと考えられる。

**アセチレンガスの影響：**A 社製のアセチレンを用いると、最高で 30% のカーボンコイル収率が得られた。一方、B 社製のアセチレンあるいは高純度アセチレンを用いた場合、硫化水素や三塩化リンなどの不純物を微量添加しないと、コイルは全く成長しなかった。A 社製のアセチレンには少量の硫化水素が含まれている。これらの結果は、コイルが成長するためには微量の不純物の存在が不可欠の条件であることを示している。

**不純物ガスの影響：**B 社製のアセチレンを用い、不純物ガスとして H<sub>2</sub>S および PCl<sub>3</sub> ガスを添加して 750°C で反応を行い、不純物ガス流量のカーボンコイルの成長に及ぼす影響を検討した。H<sub>2</sub>S 不純物ガスの場合、ガス流量が 0.04～0.06 sccm（原料ガス中、0.03～0.04 vol %）で最大のコイル収率を示し、この範囲から少しでもずれると析出量は急激に減少した。H<sub>2</sub>S がゼロおよび 0.08 sccm（0.06 vol %）以上ではカーボンコイルは全く成長しなかった。一方、PCl<sub>3</sub> 不純物ガスの場合、反応温度が 600°C では 0.04～0.08 sccm（0.03～0.06 vol %）で最大収率を示し、0.1 vol % 以上添加するとカーボンコイルは全く成長しなかった。すなわち、カーボンコイルの成長に対する最適不純物量は非常に狭い範囲にあり、過剰に添加するとカーボンコイルは全く成長しなくなることがわかる。一方、不純物として SiCl<sub>4</sub> や TiCl<sub>4</sub> ガスを添加すると、どのような不純物濃度でもカーボンコイルは全く成長しなかった。市販の溶解アセチレンガスは、0.5～5 vol % のアセトンを含んでいる。このアセトンの存在は、カーボンコイルの成長にはほとんど影響を及ぼさなかった。H<sub>2</sub>S や PCl<sub>3</sub> などの不純物成分は、ニッケル触媒に対して何等かの活性化作用をするため、カーボンコイルの成長が促進されるものと考えられる。

気相からの炭素繊維の成長には、鉄族系金属微粒子の

存在と共に硫黄化合物が重要な役割を示すことが知られている<sup>28)</sup>。しかし、リン化合物が効果を示す例は報告されていない。

#### 4. カーボンコイルのモルフォロジー

基板および触媒を兼ねてニッケル板を用いると、少量ではあるがカーボンコイルが成長する。この場合、カーボンコイルの巻き方は一般に不規則で長いコイルは得られなかった。Fig. 3 にニッケル板を用いた場合に、よく観察される短いカーボンコイルの先端部分の写真を示す。先端部分はほとんどの場合八の字状のループを形成し、その下の方では二本のコイルが重なって一本のコイルを形成している。しかし、時には Fig. 4 のように八の字は作ったものの互いに重ならず独立したカーボンコイルとなったものも観察された。直線状でただ多少波うっているだけのように見える一本のファイバーも、よく観察す

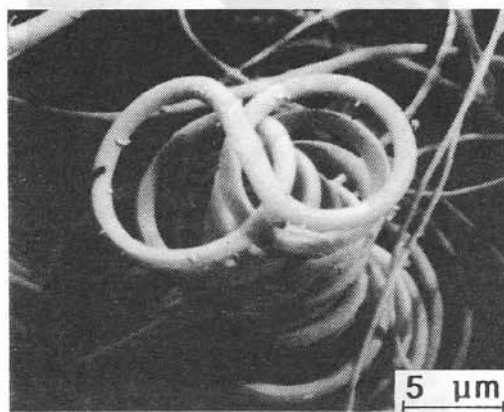


Fig. 3 A loop observed on the tip of the coiled fibers (using Ni plate).

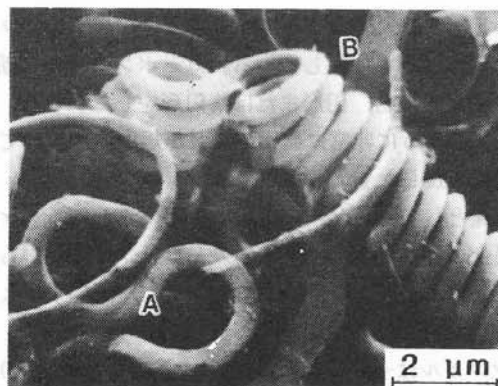


Fig. 4 A roop (A) and a single coiled fiber formed from a single fiber (B).

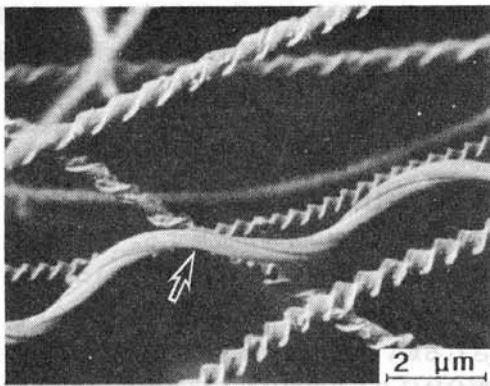


Fig. 5 A single coiled fiber with wide coil pitch (arrow).



Fig. 6 Regularly coiled flat fibers (using Ni plate).

ると Fig. 5 の矢印のように非常に大きなピッチでコイル状に巻きながら成長している。カーボンコイルの断面は、ほとんどの場合、円形または楕円形をしているが、時々 Fig. 6 のように非常に扁平でこれが規則的に巻いてパイプ状に成長したものも観察された。

触媒としてニッケルの微粉末を用いると、ニッケル板の場合よりもはるかに多量のカーボンコイルが得られる。Fig. 7 に、ニッケル微粉末および  $H_2S$  不純物ガスを用いて得られた最も代表的なカーボンコイルを示す。カーボンコイルは一般にかなり幅広いファイバー径 (0.1 - 0.5  $\mu m$ )、コイル径 (2 - 10  $\mu m$ )、およびコイルピッチ (0.1 - 5  $\mu m$ ) を有している。しかもコイルの途中でコイル径やコイルピッチが突然変化したのも多数観察さ

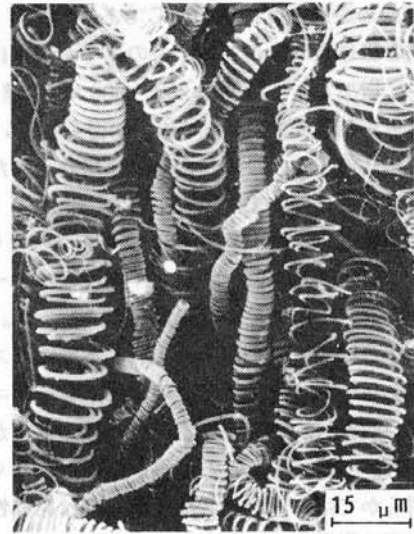


Fig. 7 Representative coiled fibers obtained using fine Ni powders as a catalyst (I) (Impurity:  $H_2S$ ).

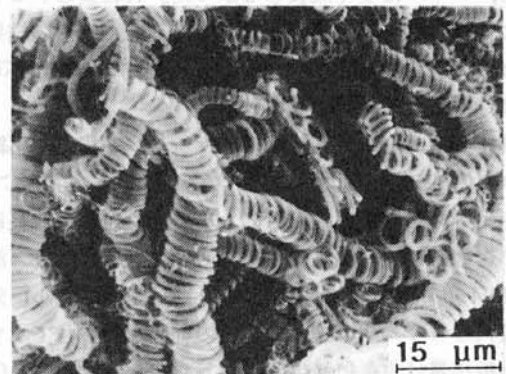


Fig. 8 Representative coiled fibers obtained using fine Ni powders as a catalyst (II) (Impurity:  $PCl_3$ ).

れた。一方、 $PCl_3$  不純物ガスを添加して成長させると Fig. 8 のように比較的均一なコイル径とコイルピッチを持つカーボンコイルが得られた。ほとんど全てのカーボンファイバーが規則的なコイル状に巻いている。これらのカーボンコイルの中に時々 Fig. 9 のように、一定のコイル径とコイルピッチで非常に規則正しく巻いたカーボンコイルが見出された。長さは 200 - 300  $\mu m$  である。また Fig. 10 のように、コイルピッチが少しのびた規則的なコイルも見出された。このカーボンコイルは二本のコイルが互いに絡み合うようにして成長しており、DNA のらせん構造を思わせる。Fig. 9 の規則的なコイルも、

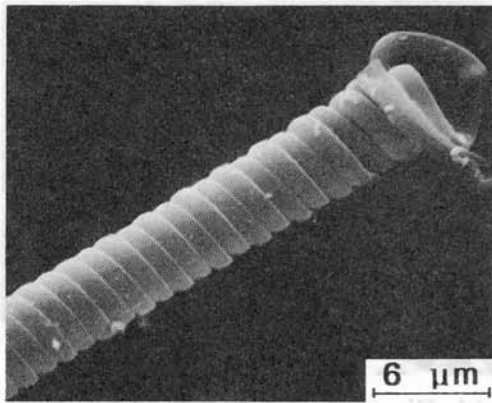


Fig. 9 Very regularly coiled fibers.

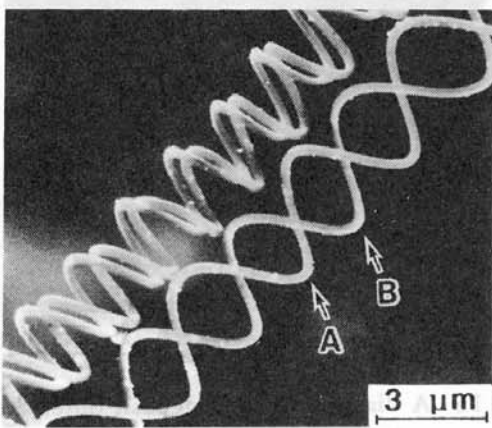


Fig. 10 Regularly coiled fibers showing a crossing or entwisting of two primary coils of A and B (combination coils).

二本のカーボンコイルからなっているものと考えられる。ほとんどすべてのカーボンコイルが、このように二本のコイルの組み合わせから成るらせん構造をしており、これがアセチレンの熱分解によって得られるカーボンコイルの大きな特徴である。ニッケル粉末を用いた場合には、Fig. 4～Fig. 5のような一本のファイバーのみからなるカーボンコイル（ニッケル基板を用いた場合良く得られる）は、ほとんど得られなかった。

カーボンコイルのコイルピッチは実験条件（原料ガス濃度、反応温度、反応時間など）にはほとんど影響されない。したがって、現在の所、特定の大きさのコイルを合成することは極めて困難である。

Fig. 11にカーボンコイルの破断面を示す。カーボンコイルの断面はほとんどの場合、Fig. 11Aのようにその中心部まで非常に緻密な粒子で完全に充填されている。しかしごくまれに、Fig. 11Bのように中心部が空洞となっ

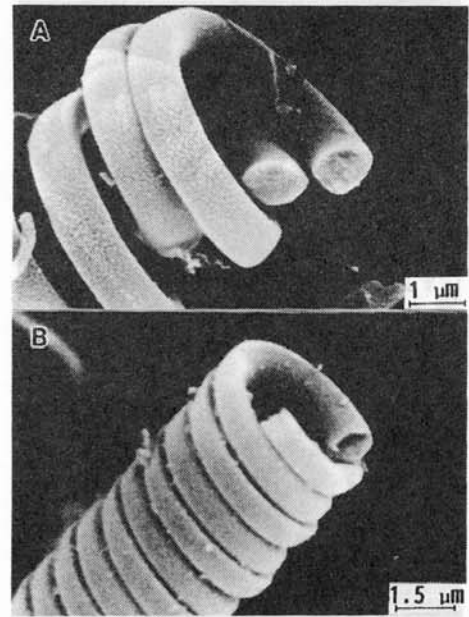


Fig. 11 Ruptured cross section of the coiled fibers.

たカーボンコイルも観察された。

これらの組み合わせコイルが単位となり、さらに他のコイルを内側に巻き込んだり、交差したりしたコイルも時々観察された（Fig. 12）。Fig. 13は、一本の太いコイルの中心部に他の細いコイルが二本入った興味あるコイルである。これらの写真からも、ほとんどすべてのカーボンコイルが二本のコイルの組み合わせにより一本のコイルができていくことがわかる。

最近、遠藤ら<sup>20-24</sup>により開発された、鉄触媒下でのベンゼンの熱分解によるカーボンファイバーの合成法は、非常に注目され、連続合成法による工業化も行われている。しかし、この方法で得られるファイバーはすべて直線状で、コイル状のものが得られたとする報告はない。

## 5. 成長メカニズム

鉄族系金属微粒子存在下で気相から得られる炭素繊維は、金属粒子内の特定の結晶面で選択的に化学吸着された炭素が、粒子内拡散を経て他の結晶面に析出して繊維状炭素を形成することにより成長するという<sup>29</sup>。

それでは、今までの素材にはない全く新しい形態をしたカーボンコイルは、気相中からどのようなメカニズムで成長するのであろうか。この謎を説き明かすカギは触媒として用いたニッケルの挙動にありそうである。Fig. 14にコイル状には巻いていないが、ハの字状に大きくカールしたカーボンファイバーの反射電子像を示す。カールの中心部には、しばしばダイヤモンド状に輝く粒子（矢

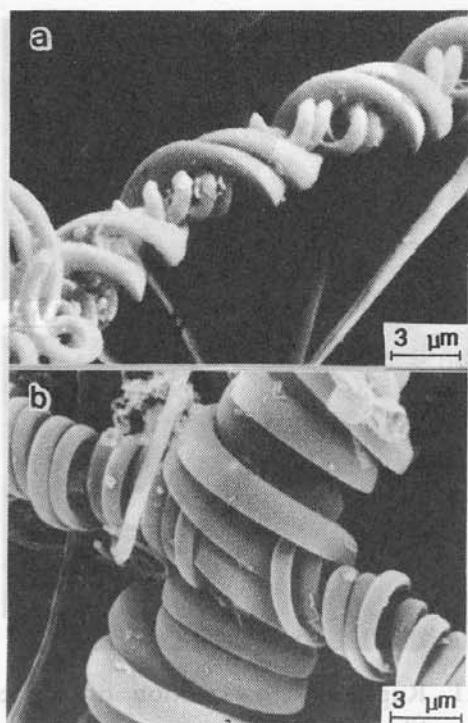


Fig. 12 Interesting morphology of a crossing of two coiled fibers.

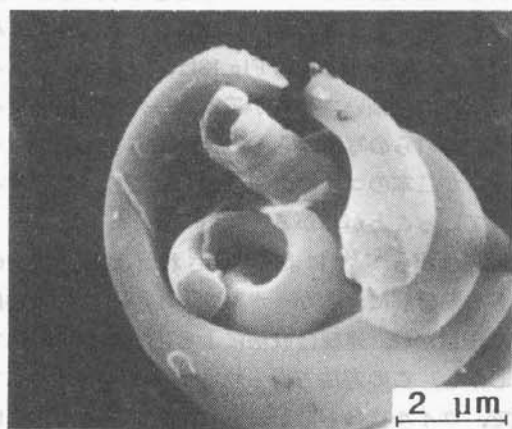


Fig. 13 Interesting morphology of a insertion of small two coiled fibers into a large coiled fiber.

印) が観察された。さらにカーボンコイルの先端部分には、ほとんどの場合ハの字状のループを形成しており、その中心部にも必ずダイヤモンド状に輝く粒子が観察された (Fig.15)。Fig.16にこの部分を拡大写真およびEPMAによる元素分析結果を示す。この輝く粒子は、多くの場合この写真のように菱形あるいは多少歪んだ長方形をしており、多量のニッケルの存在が確認された。またこの部分の電子線回折図には、単結晶を示唆するスポッ

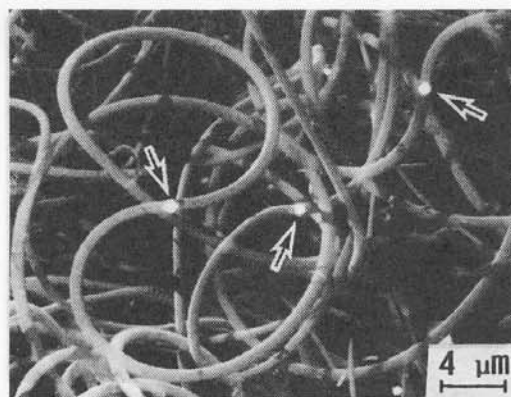


Fig. 14 Diamond-shaped deposits observed on the central part of loops.

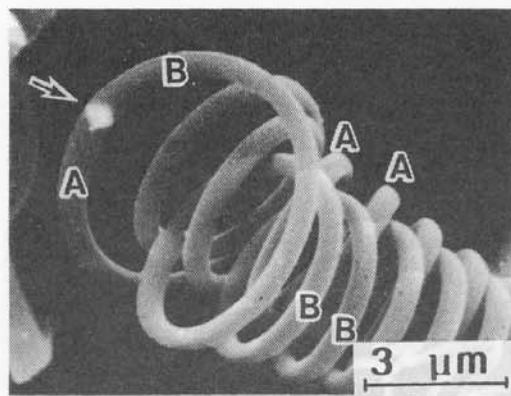


Fig. 15 A diamond-shaped deposit observed on a tip part of the coiled fibers.

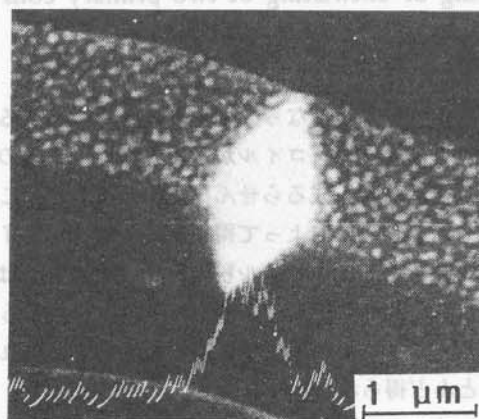


Fig. 16 Enlarged view of a diamond shaped deposits and the EPMA line.

トが観察された。すなわちこの粒子は単結晶状のニッケルあるいはニッケル-炭素化合物であると考えられる。しかしこのスポットに相当するニッケル金属あるいはニ

ニッケル-炭素化合物などは報告されておらず、現在の所これが何であるかは明らかではない。鉄を触媒として、ベンゼンを熱分解して得られる直線状カーボンファイバーの場合には、鉄-炭素化合物の $Fe_3C$  (セメントイト)が形成されているという<sup>21), 22)</sup>。ニッケル触媒の場合も同様ななんらかのニッケル-炭素化合物 ( $Ni_3C$  など) が形成されているものと予想される。なおこの粒子中には、不純物ガスとして用いた $H_2S$  や $PCl_3$  などの各成分の存在は、EPMAでは確認されなかった。

つる性植物が巻きながら成長する理由として、「陽に当たっている側の成長速度が、当たらない方より大きい (すなわち成長速度に異方性がある) ためコイル状にくるくる巻いて成長する」とする説がある。コイル先端に観察されるニッケル触媒が単結晶であるとする、Fig.17のX面とY面とは結晶学的に異なる。したがって両面でのアセチレンの熱分解、ニッケル-炭素系化合物の生成とその分解による炭素の生成などに対する触媒作用の違い (すなわち炭素の析出速度の異方性) が予想される。もし、Y面での炭素の析出速度 (すなわちカーボンファイバーの成長速度) の方が、X面での値より大きいと仮定すると、このニッケル触媒から両方向に成長する二本のカーボンファイバーは、図のように最初互いに反対方向にカーンし、やがて同じ方向に互いに巻き付きながらコイル状に成長していくものと考えられる。すなわち、成長点はニッケル触媒粒子であり、この先端粒子が回転してコイルをはきだしながら成長していくものと考えられる。一本のファイバーは、X面、Y面、Z面の合計三つの結晶面から析出した炭素により作られていく。したがって、コイルの直径はX-Yの異方性の大きさにより、またコイルピッチはX-ZあるいはY-Zの異方性の大

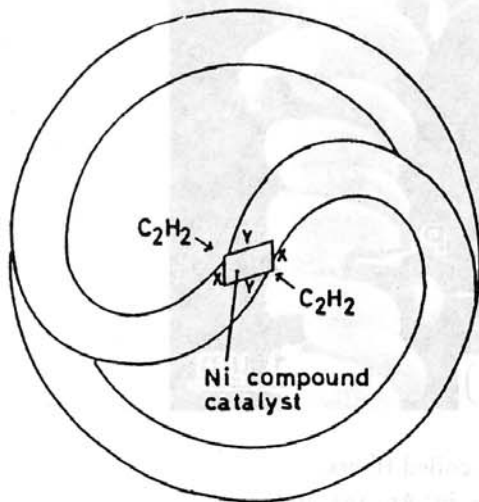


Fig. 17 Growth mechanism of the coiled fibers.

きさにより支配されるものと考えられる。

## 6. コイルのばね特性

カーボンコイルの塊はかなりの弾力性を示すので、コイル一本一本もかなり伸び縮みするものと考えられる。そこで顕微鏡下で透過電顕用の平行メッシュ上にカーボンコイルの両端を接着して、少しずつ伸ばしては元にもどすことを繰り返した。その結果、Fig.18のように約3倍近くまで伸ばしても、元の長さまで戻るスプリング的特性 (弾性変形) を示すことがわかった。しかし、それ以上伸ばすと歪み (塑性変形) が残り元の長さまで戻らなかった。例えば、4.5倍まで伸ばすと、コイルは約1.5倍伸びた状態までしか戻らなかった。

## 7. コイル状グラファイトファイバー

400-700°Cの比較的低温で得られるカーボンコイルは、非晶質あるいは非常に乱れた黒鉛構造をしている。カーボンコイルはC/Cコンポジットなどの高温材料への応用が期待されている。1500°C以上の高温では、この非晶質コイルは結晶化 (グラファイト化) することが予想される。この際、そのコイル形態がそのまま保たれているかどうかは大変重要な問題である。そこで、750°Cで得られた非晶質コイルをアルゴン雰囲気中、2000~

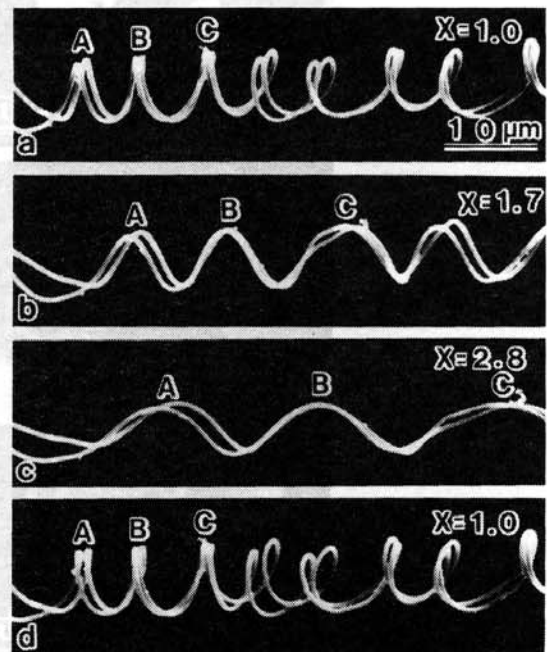


Fig. 18 Extension characteristics of the coiled fibers.

(a) Original coils, (b) and (c) extended coils, (d) recovered coils.

2800°Cで1時間熱処理した。2000°Cではあまりグラファイト化されなかったが、2800°Cでは著しく(0002)面が発達してグラファイト化された。Fig.19に、2800°Cで熱処理して得られたグラファイト化カーボンコイルを示す。原料のカーボンコイルのコイル形態は、熱処理後もほとんど変化せず、ほぼ完全に保持されていることがわかる。ただし、2800°Cで熱処理してグラファイト化すると多少脆くなる傾向が認められた。

高温熱処理すると、カーボンコイルの先端にあるニッケル触媒は溶融、揮散する。Fig.20の(a)および(b)に2000°Cで、また(c)および(d)に2800°Cで熱処理したカーボンコイルの先端部分の写真を示す。2000°Cでは、ニッケル触媒の溶融膨脹のためその表面のカーボン層が

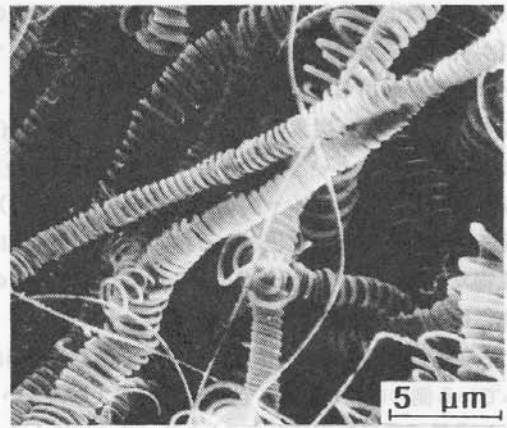


Fig. 19 Representative graphitized coiled fibers.

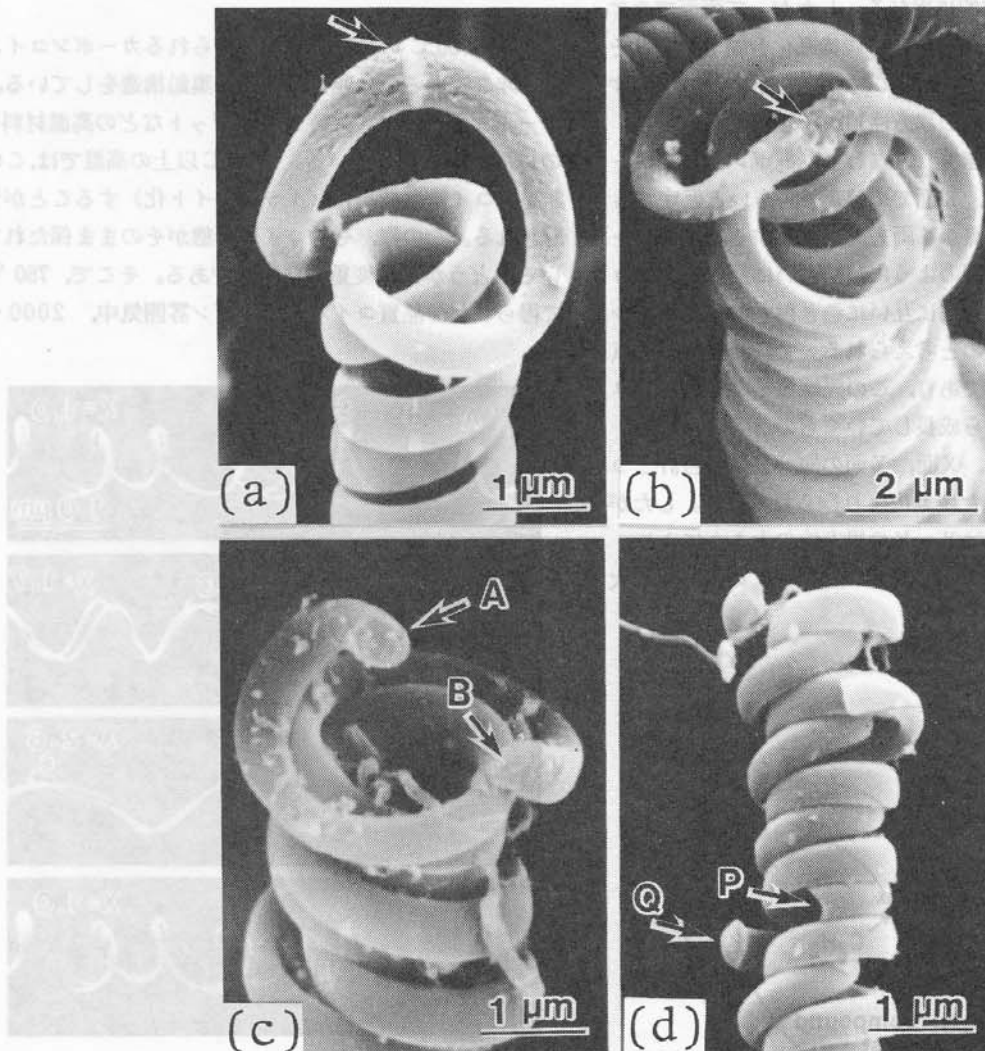


Fig. 18 Extension characteristics of the coiled

Fig. 20 Tip part of the graphitized coiled fibers.

Heat treating temperature in Ar, (a) and (b)

2000°C, (c) and (d) 2800°C.

Fig. 17 Growth mechanism of the coiled fibers.



破壊されかかっている(矢印)。また 2800°Cではニッケル触媒が揮散してこの部分が破壊されている(AおよびB)。時々(d)のPおよびQのように熱処理によりコイルの途中が切断されることもある。2800°Cで熱処理したカーボンコイルの先端部分(Fig.20(C))の透過電子顕微鏡写真をFig.21に示す。Fig.21のコイルAのP部分には、熱処理により生成したグラファイト層の(0001)面のtraceが観察される。このコイルAの(0001)面に平行なグラファイト層面は、Fig.21(b)中のPの矢印に見られるように、繊維方向に垂直でなく中心部で左側に凹んだ“く”の字型に折れ曲がっている。コイルBについても同様であった。このことは、コイルの先端部分に菱形状のニッケル触媒粒子が存在していたことを示している。

### 8. コイル状炭化チタンファイバー<sup>25)-27)</sup>

非晶質カーボンコイルを四塩化チタン+水素雰囲気中で1000-1300°Cで気相チタナイジングを行い、コイル形態の挙動を検討した。カーボンコイルは、1000°Cでもその表面にTiC層が析出し、温度を上げるとコイルの芯まで完全にTiC化された。この際、ファイバー径は多少太くなるものの、原料のコイル形態はほぼ完全に保持されていた。Fig.22に、規則正しく巻いたカーボンコイルを1200°C、2時間気相チタナイジングして得られたTiC化

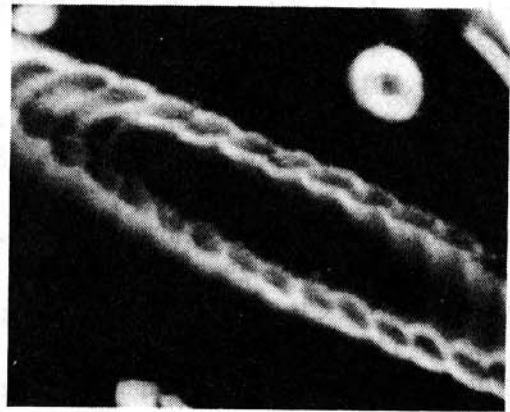


Fig. 22 Polished cross section of the titanized coiled fiber.

コイルの研磨断面を示す。コイルの表面のみがTiC化され、その際隣り同志のコイルがくっついて一本のパイプ状になっている。まさしくマイクロコイルから得られたTiC製マイクロチューブ(中空状)である。

### 9. あとがき

CVD法によるコイル状カーボンファイバーの合成方法、モルフォロジー、成長メカニズムなどについて紹介した。コイル状カーボンファイバーをC/Cコンポジットなどの複合材料用強化材として用いた場合、従来問題とされていた三次元的加工の困難さやマトリックスからのプルアウトなどの問題も著しく改善されるものと期待できる。またコイル状という特長ある形態を利用して、弾力性パッキング、フィルター、マイクロメカニカル素子、マイクロセンサーなどへの応用も期待できる。特に、最近導電性とコイル状という形態を利用した高性能電磁波吸収材料への応用が注目されている。コイル状カーボンファイバーは、気相から一段で高収率で合成できる上、コイル形態を保持したまま、コイル状のSiCやTiCファイバーなどに変性できるので、その応用範囲はさらに広がるものと考えられる。

コイル状ファイバーの合成に関する研究は、緒についたばかりである。今後活発な研究、開発が行われ、さらに新しいコイル状ファイバーも開発されて、これまでにない全く新しい素材群として発展することを期待している。

### 文 献

- 1) S. Motojima, S. Ueno, T. Hattori, and K. Goto, *Appl. Phys. Lett.* **54**, 1001 (1989).
- 2) S. Motojima, S. Ueno, T. Hattori, and H.

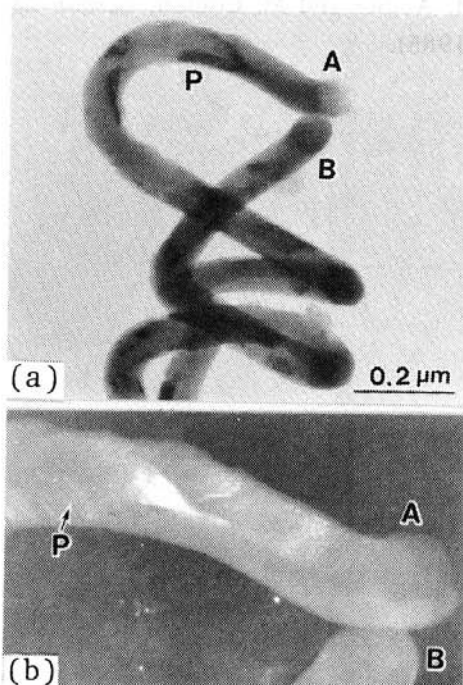


Fig. 21 TEM Images of the tip part of the graphitized coiled fibers. P indicates graphite layers.

- Iwanaga, *J. Cryst. Growth* **96**, 383 (1989).
- 3) 元島栖二, 岩永浩, 金属, 1989 (6), p. 47.
  - 4) 岩永浩, 元島栖二, 金属, 1990 (7), p. 90.
  - 5) S. Motojima, M. Kawaguchi, K. Nozaki, and H. Iwanaga, *Appl. Phys. Lett.* **56**, 321 (1990).
  - 6) S. Motojima, M. Kawaguchi, K. Nozaki, and H. Iwanaga, *Carbon* **29**, 379 (1991).
  - 7) W.R. Davis, R.J. Slawson, and C.R. Rigby, *Nature* **171**, 756 (1953).
  - 8) W.R. Davis, R.J. Slawson, and G.R. Rigby, *Trans. Brit. Ceram. Soc.* **56**, 67 (1957).
  - 9) R.T.K. Baker, M.A. Babaer, P.S. Harris, F.S. Feates, and R.J. Waite, *J. Catal.* **26**, 51 (1972).
  - 10) L.S. Lobe and D.L. Trimm, *J. Catal.* **29**, 15 (1973).
  - 11) R.T.K. Baker and R.J. Waite, *J. Catal.* **37**, 101 (1975).
  - 12) M. Hillert and N. Lange, *Z. Krist.* **111**, 24 (1958).
  - 13) J. Caluszka and M.H. Back, *Carbon* **22**, 141 (1984).
  - 14) A. Addamiano, *J. Cryst. Growth* **58**, 617 (1982).
  - 15) T.-K. Kang, S.-D. Park, C.-K. Rhee, H.-H. Kuk, Proc. 6th Japan-Korea Ceramic Seminar (1989, Kobe), p. 249.
  - 16) E. Schonheree and E. Winckler, *J. Cryst. Growth* **32**, 117 (1976).
  - 17) A. Addamiano, *Nature* **179**, 493 (1957).
  - 18) A. Addamiano, *J. Cryst. Growth* **11**, 351 (1971).
  - 19) K. Barner and H. Berg, *J. Cryst. Growth* **46**, 763 (1979).
  - 20) M. Endo, Chemtech, p. 568 (1988).
  - 21) A. Oberlin, M. Endo, and T. Koyama, *J. Cryst. Growth* **32**, 335 (1976).
  - 22) M. Endo and T. Koyama, *Synthetic Met.* **3**, 117 (1981).
  - 23) 遠藤守信, 表面 **24**, 227 (1986).
  - 24) 小山恒夫, 遠藤守信, 工業材料 **30** (7), 109 (1982).
  - 25) S. Motojima, M. Kawaguchi, K. Nozaki, and H. Iwanaga, Proc. 11th Int. Conf. CVD (1990, Seattle), p. 573.
  - 26) 元島栖二, 川口雅之, 岩永浩, 石膏と石灰 **228**, 347 (1990).
  - 27) 元島栖二, 川口雅之, 岩永浩, 現代化学 **1990** (9), p. 12.
  - 28) 後藤繁男, ケミカルエンジニアリング **1991** (12), p. 1015.
  - 29) M. Audier and M. Coulon, *Carbon* **23**, 317 (1985).