

## マイクロコイル状炭素繊維の気相合成とその特性

元島 栖二, 岩永 浩\*

(平成8年8月28日受理)

### Vapor Growth of Micro-coiled Carbon Fibers and the Properties

Seiji Motojima and Hiroshi Iwanaga\*

Department of Applied Chemistry, Gifu University,  
1-1 Yanagido, Gifu 501-11, Japan

\* Faculty of Liberal Arts, Nagasaki University, 1-14 Bunkyo-cho, Nagasaki 852, Japan

Micro-coiled carbon fibers (coils) were prepared by catalytic pyrolysis of acetylene at 650-850 °C, and growth conditions, morphology, growth mechanism and some properties were examined. The key points for obtaining coils with high coil yield were strict control of ① kind of catalyst, ② kind and flow rate of impurity gas, ③ reaction temperature, and ④ separation between source gas inlet and substrate. The most effective catalysts were Ni, Ti, and W. The coils show an excellent electromagnetic shielding effect. TiC coils were obtained by vapor phase titanizing of the coils.

**KEYWORDS** : Carbon fiber, CVD, Acetylene, Coils, Thiophene, TiC fiber

#### 1. はじめに

炭素繊維は、先進複合材料の強化材として極めて重要であり、PAN系、ピッチ系の他、気相成長炭素繊維 (VGCF) が合成されている。それらの繊維の形態はすべて直線状である。一方、金属触媒存在下でアセチレンなどの炭化水素を熱分解したり、COを不均化反応させると、時々コイル状に巻いた炭素繊維が成長する<sup>1)-5)</sup>。しかし、その成長はかなり偶然的で再現性がなく、詳細な合成条件や特性についてはほとんど検討されていない。このようなマイクロコイル状の繊維は、コイル状という特異的形態から発現される種々の新規機能を応用して、三次元強化複合材、電磁波遮蔽材、マイクロメカニカル素子、マイクロセンサー、高温耐食性クッション材・パッキング、マイクロフィルターなど、

これまでの素材・材料では得られないような新規かつ高度の機能を持つ次世代型新素材として幅広い応用が期待できる。さらに、その特異的形態の成長メカニズムは、学問的にも大変興味を持たれている。

著者らは最近、アセチレンを750 °C前後で金属触媒および不純物ガスの存在下で熱分解すると、マイクロコイル状の炭素繊維がかなり再現性良く合成できることを見出し、その基本的な合成条件、触媒、モルフォロジー、成長機構、特性などについて検討し<sup>6)-13)</sup>、その一部はすでに、1992年の本誌に紹介した<sup>14)</sup>。

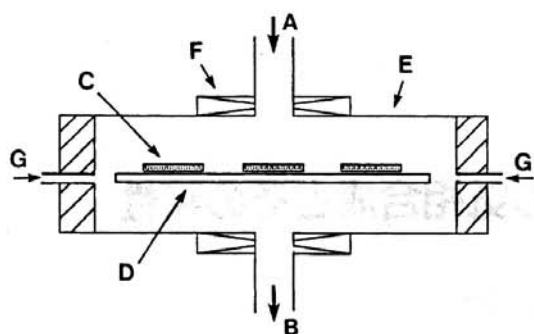
本稿では、その後得られた結果を中心に、マイクロコイル状炭素繊維 (以下単にコイルと略す) の気相合成とその特性について紹介する。

#### 2. 実験方法

用いた代表的な反応装置をFig.1に示す。外熱式反応管 (透明石英製、内径60mm、長さ1,000mm) の中央部の可

岐阜大学工学部：〒501-11 岐阜市柳戸1番1

\* 長崎大学教養部：〒852 長崎市文教町1-14



**Fig.1** Schematic drawing of the apparatus for preparation of micro-coiled carbon fibers.  
 A) source gas inlet (acetylene+impurity gas + H<sub>2</sub>) , B) gas outlet, C) substrate (graphite or metal plate, 25 × 25 × 1mm<sup>3</sup>) , D) susceptor (graphite) , E) reaction tube (quartz, 60mm i.d.) , F) heater, G) Ar gas inlet.

動式サセプター (グラファイト製) 上へ、金属粉末触媒を塗布したグラファイト基板、ステンレスあるいは金属板 (触媒兼基板 (20 × 20mm<sup>2</sup>)) をセットし、上部原料ガス導入口から原料ガスを基板表面に垂直に導入し、排ガスを下部より排出した。コイル収率は、析出物からコイルのみを顕微鏡下で分別、秤量し、原料として導入したアセチレン中の炭素量に対する比で示した。

### 3. 実験結果と考察

#### 3.1 コイルの合成条件

a) 炭素源：アセチレン、エチレン、メタン、プロパン、ベンゼンなど種々の炭化水素について検討した。これらの中で、アセチレンのみがコイル成長を示した。現在、VGCFの原料として一般的に用いられているベンゼンでは、いかなる条件下でもコイル成長はまったく観察されなかった。

b) 触媒の種類とその形態：種々の遷移金属およびその化合物について、チオフェンを不純物として用いた場合のコイル成長に対する触媒効果を検討した。ただし、硫化物の

**Table 1** Metal catalysts and optimum reaction conditions.  
 Impurity : thiophene.

Metal Catalyst	Optimum Reaction Temperature (°C)	Optimum Thiophene Gas Flow Meter (sccm)	Maximum Coil Yield (%)
Ti	775	0.47	54
Zr	750	0.34	5
Hf	800	0.48	7
V	725	0.24	9
Nb	750	0.42	26
Ta	850	0.34	18
Cr	700	0.24	23
Mo	850	0.14	18
W	750	0.45	55
Mn	700	0.34	2
Fe	800	0.40	8
Co	850	0.14	11
Ni	750	0.34	49
MoS <sub>2</sub>	800	(Not addition)	23
NiS	750	(Not addition)	25
TiC	775	0.45	14
Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	775	0.35	15
Ti*1	775**	0.47***	40
Ti*2	775**	0.47***	57
Ti*3	775**	0.47***	60
Ti*4	775**	0.47***	0

\*1) as received Ti metal plate, \*2) Ti plate oxidized in air at 650°C for 30 min, \*3) Ti plate oxidized in air at 850°C for 30 min, \*4) Ti plate abraded by #120 emery paper following etching by 6-12N HCl of 50-80°C for 30-60 min. \*\*\*) Temperature was fixed at 775°C, \*\*\*) thiophene gas flow rate was fixed at 0.47 sccm.

場合には、チオフェンは添加しなかった。コイル収率は、同じ触媒でも、反応温度および不純物ガス流量に非常に影響される。したがって、それぞれの触媒について、最高のコイル収率が得られる最適の反応温度および不純物ガス流量での触媒効果を比較検討した。結果をTable 1に示す。ほとんどの遷移金属がコイル成長の触媒として有効であることが分かった。特に、Ni、TiおよびWが50%以上の高いコイル収率を示し、優れた触媒であることが分かった。硫化物では、 $\text{MoS}_2$ およびNiSが24~35%のコイル収率を示した。炭化物ではTiCが14%、また酸化物ではNiO、 $\text{Ti}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ni}_2\text{O}_5$ 、 $\text{WO}_3$ などが15~20%の収率でコイル成長をもたらす事が分かった。市販のTi板を未処理のまま用いた場合のコイル収率は40%であるが、Ti板を#1200のエメリー紙で十分研磨後、50~80℃の濃塩酸でエッチングするとコイルはまったく成長しなかった。この結果は、金属表面の薄い酸化物相が触媒作用に著しい影響を及ぼすことを示唆している。触媒の形態としては、平均粒径5 $\mu\text{m}$ の粉末が最も有効であり、平均粒径が0.03~0.08 $\mu\text{m}$ の超微粒子では、コイルの最高収率は10%以下であった。以下の実験では、特に断らない限り、触媒としてNi粉末(平均粒径:5 $\mu\text{m}$ )を使用した。

c) 不純物ガスの種類と流量: VGCFの成長には、一般にイオウ不純物が触媒作用を示すと言われており、多くの研究者により直線状VGCFの成長に対するイオウ不純物の効果、成長条件、成長機構などについて詳細な検討が行われている<sup>15)-21)</sup>。一方、コイル成長に対しては、イオウ不純物の他、ホスフィン、三塩化リンなどのリン系化合物も有効である<sup>9), 11), 12)</sup>。Ni粉末を触媒とし、種々のイオウ系不純物ガスを用いた場合の、不純物ガス流量および反応温度に対するコイル収率をFig.2に示す。最も高いコイル収率(約50%)が得られるチオフェン不純物の最適流量は0.35sccm(全ガス流量に対して0.24%)で、この値から少しでもずれるとコイル収率は急激に低下し、0.02sccm(0.14%)以下あるいは0.8sccm(0.57%)以上では、コイルはほとんど成長しなかった。他の不純物の場合にも、その最適ガス流量の絶対値の違いはあるものの、同様の傾向を示した。一方、最適反応温度は、不純物の種類によらず750℃であった。すなわち、コイルを得るためには、不純物ガス流量および反応温度を厳密に制御する必要があることがわかる。Ni触媒を用いた場合の種々の不純物ガスに対する最適ガス流量および最適反応温度をまとめてTable 2に示す。種々の不純物ガスの中で、コイル収率および後で示すコイル形態の点から、チオフェンが最も優れた不純物である。

d) 反応温度: 前項で述べたように、反応温度の厳密な制御は、コイル合成には不可欠の条件の一つである。一方、最適反応温度は、Table 1, 2からわかるように、725~850℃

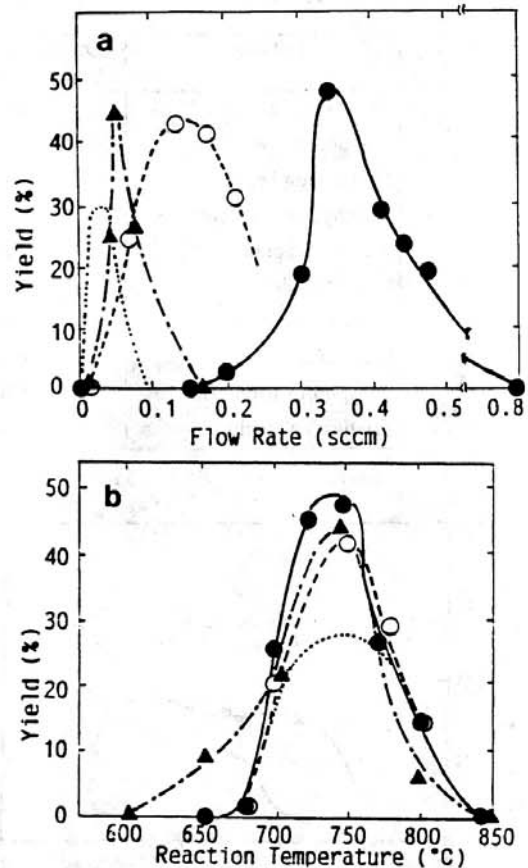


Fig.2 Effects of (a) impurity gas flow rate and (b) reaction temperature on the coil yield. Catalyst: Ni. (●) thiophene, (△) tetrahydrothiophene, (○) methyl-thiophene, (···) hydrogen sulfide. (a) reaction temperature: 750°C. (b) impurity gas flow rates: optimum gas flow rates at which the maximum coil yield is obtained (see Fig.2 a).

の比較的狭い範囲内にあることがわかった。

e) 原料ガス導入口と基板との距離: Fig.3に、原料ガス導入口と基板との距離のコイル収量に及ぼす影響を示す。最短距離は、装置形状の制約上7mmとした。距離をこの約倍の15mmとすると、コイルの析出量は7mmの場合と比較して著しく減少した。距離が25mm(反応管の直径の約1/2)では、反応時間30分でもコイルはまったく析出せず、炭素粉末のみが析出した。また、ノズル口を小さく絞り、原料ガスの線速度を上げるとコイル収率は増加した。以上の結果から、カーボンコイル合成の基本条件の一つは、原料ガスの子熱時間をできるだけ短くして分解を防ぎ、生ガスに近い状態で触媒と接触させる事が重要と考えられる。

Table 2 Impurity gases and optimum reaction conditions. Catalyst : Ni.

Impurity	Optimum Reaction Temperature (°C)	Optimum gas flow rate (sccm)	Maximum Coil Yield (%)
Hydrogen Sulfide	750	0.04	30
Thiophene	750	0.35	50
Methylthiophene	750	0.15	43
Tetrahydrothiophene	750	0.07	45
Butylmercaptan	750	0.09	41
Diethylsulfide	750	0.10	34
Carbon Disulfide	750	0.04	36
Phosphine	650	0.01	45
Phosphorus trichloride	650	0.05	35
Triethoxyphosphine	650	0.08	35

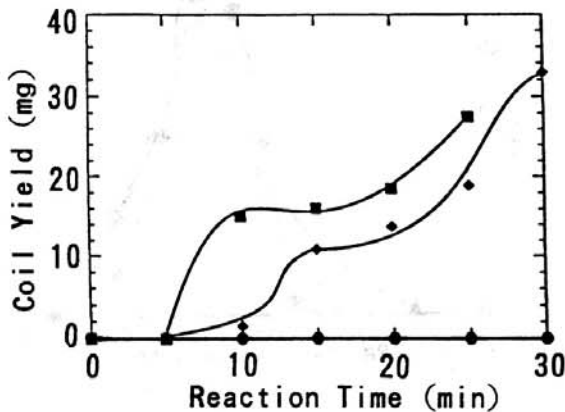


Fig.3 Effect of reaction time on the coil yield with respect to the separation between source gas inlet and substrate.

Reaction temperature : 750 °C, gas flow rate : acetylene 90sccm, thiophene 1.026sccm, H<sub>2</sub> 210 sccm, Ar 100sccm. Separation of source gas inlet and substrate : (■) 7mm, (◆) 15mm, (●) 25mm.

### 3.2 モルフォロジー

a) コイルの径およびピッチの制御：一般に、コイルのファイバー径は0.03～0.3μm, コイル径は1～10μm, コイルピッチは0.01～1μm の範囲であった。Table 3に触媒の種類および形態の、コイルの平均成長速度およびコイル径に及ぼす影響を示す。一般に、いずれの金属触媒でも、細かい研磨紙で磨いた金属板あるいは微粉末の方が、粗い研磨紙でみがいた金属板より、コイル径の小さなコイルが得られた。すなわち、コイル径は、用いる触媒の形態によりある程度制御できる事が分かった。

b) コイルの成長速度：コイルの線成長速度は、一般に0.5～1μm/sであった。この値は、直線状VGCFの値<sup>22)</sup>26)

Table 3 Effect of metal catalyst morphology on the average growth rate and coil diameter of the coiled carbon fibers.

Catalysis*		Average Growth Rate of Coils (μm/s)	Diameter of Coils (μm)
Ni	Plate (#120)	~0.5	5~6
	◇ (#800)	~0.6	5~6
	◇ (#1500)	~1.0	1~2
	Powder	~0.9	2~3
Ti	Plate (#120)	~2.5	3~4
	Powder	2.0~5.0	1~2
W	Plate (#120)	~1.0	3~4
	Powder	~2.0	1~2

\* Metal plate catalysis was pre-abrassed by an emery paper, and the mesh number is shown in parenthesis.

より非常に小さい。

c) モルフォロジー： Ni-チオフェン系から得られたコイルの代表的なモルフォロジーをFig.4に示す。ほとんどすべてのコイルが、かなり一定のコイル径およびコイルピッチで巻いている。特にFig.4 bでは極めて規則的に巻いており、長さが数mmに達するものも容易に得ることができた。Fig.5に種々の形状のコイルの拡大写真を示す。ほとんどのコイルは、DNAの二重らせん構造のように、2本のコイルが互いに絡み合いながら巻き合って1本のコイルを形成している (Fig.5 a)。ごくまれに、この二重らせんが、Fig.5 b～eのように種々の形に変化し、アートの美しい姿をみせるコイルも観察された。コイルは、一般に二重コイルであるが、時にはFig.6のコイル破断面からわかるように、二重コイル (A,A') の内側にコイル径の小さな二重コイル (B,B') が入り、さらにその中により小さな二重コイル (C,C') が入った、6重コイルも観察された。一般に、二重コイルを形成している2本の単コイルの巻き方向は同じで、2本共右巻きか左巻きのどちらかである。しかしごく希には、Fig.7のように、2本のコイル (A,B) の巻き方向が

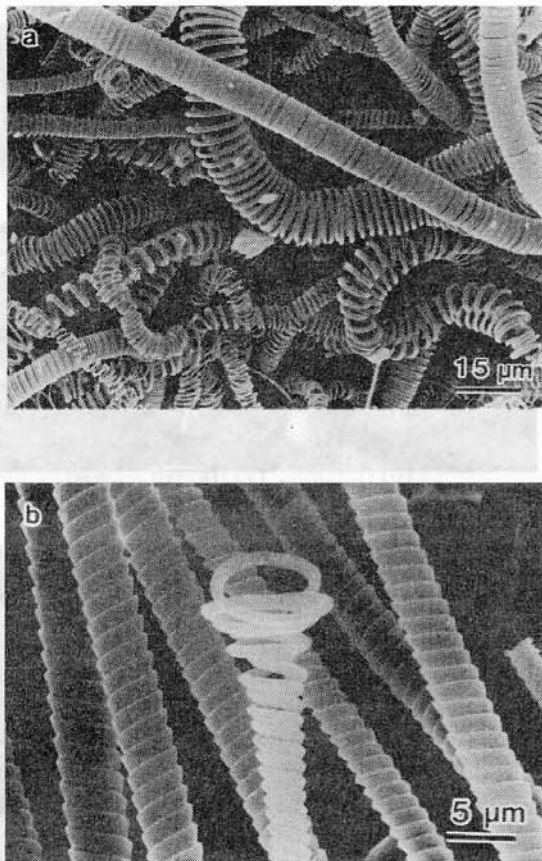


Fig.4 SEM image of (a) representative coiled carbon fibers and (b) very regularly coiled fibers.

まったく反対のコイルが互いに巻き合いながら、1本のコイルを形成しているものも観察された。バルクコイルの巻き方向（右巻き、左巻き）の比率は、ほぼ同じであった。

e) 粉末状コイル：コイルは、硬い炭素質層の上に成長するので、これをエメリー紙で研磨することにより、粉末状のコイルを得ることができた。#120のエメリー紙で研磨して得られた粉末状コイル中のコイルの長さ分布をFig.8に示す。ここで粉末を5回メッシュ篩でふるい、合計を100%とした。6~10 $\mu\text{m}$ の長さのコイル分布が最も多いことがわかる。

### 3.3 成長機構

気相から得られる直線状VGCFの成長機構については、Chitrapuら<sup>27)</sup>をはじめ多くの研究者により提案されてる。しかし、コイル状炭素繊維については、Amekinxら<sup>28)</sup>がグラファイトナノチューブの成長機構を提案している以外ほとんどない。我々は、コイルの成長機構として、触媒粒の各結晶面における炭素析出の大きな異方性に基づくコイル化機構を提案した<sup>7)</sup>。Fig.9に、Ni触媒を用い、反応時間30秒で得られた灰色の析出層表面の写真を示す。コイルの成長初期には、この様にすべてのファイバーが基板にほぼ

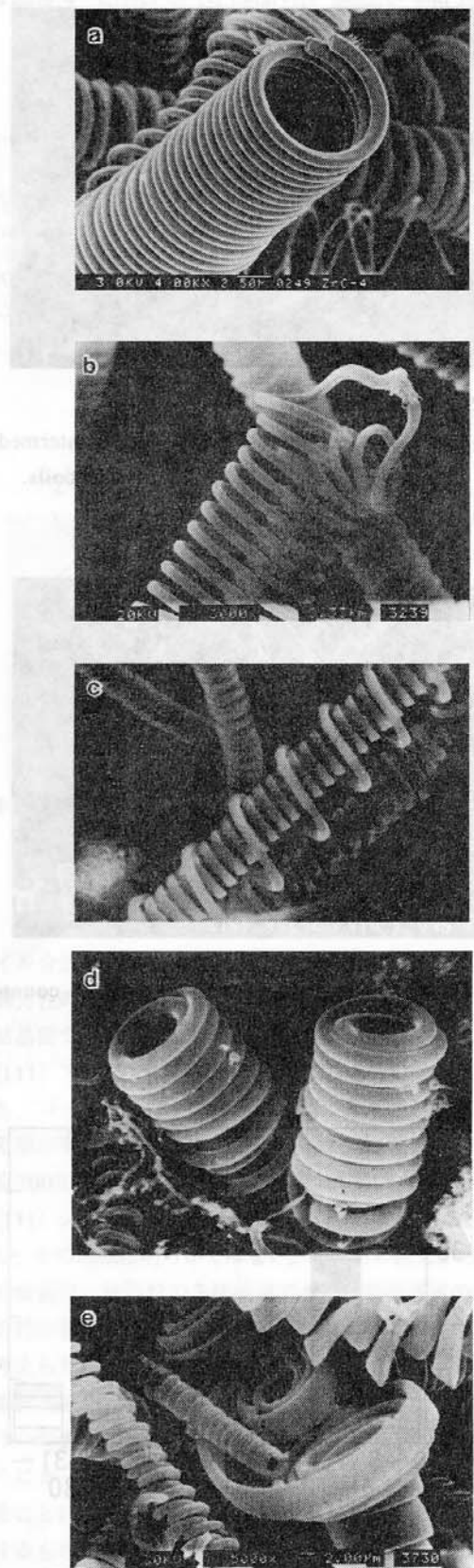
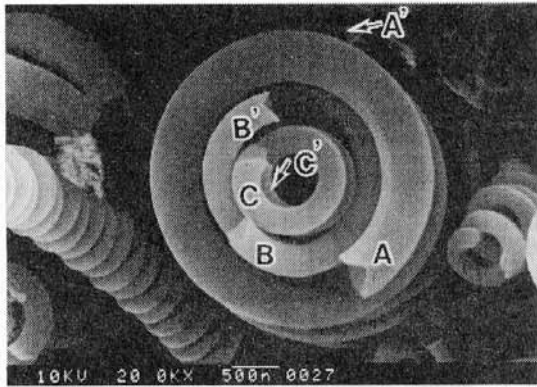
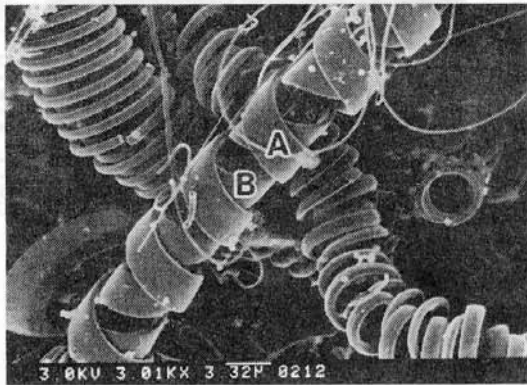


Fig.5 Enlarged view of the various coiling morphologies.

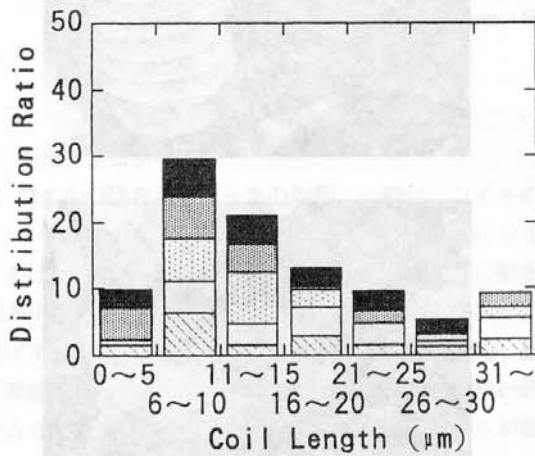


**Fig.6** Six-folded coils.

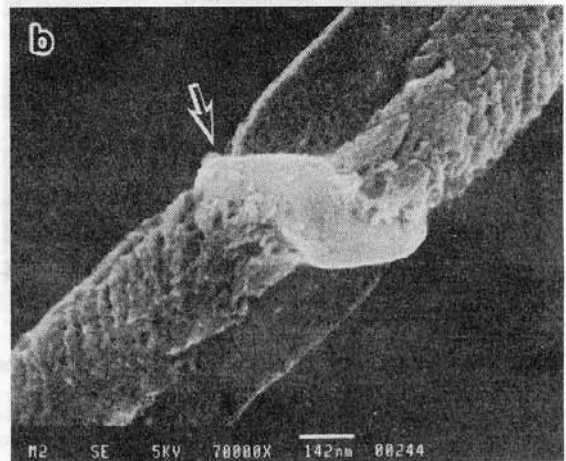
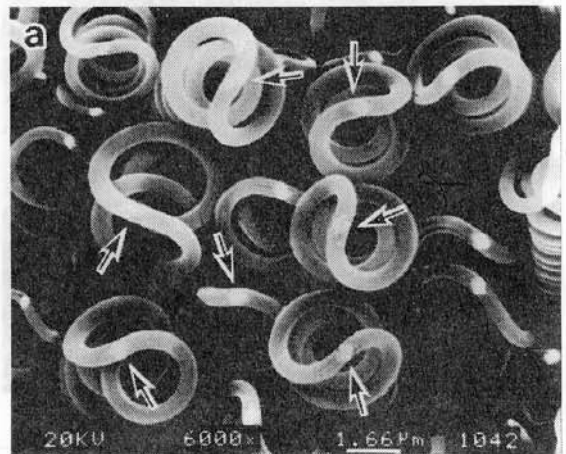
(A, A') outer double coils, (B, B') intermediate double coils, (C, C') inner double coils.



**Fig.7** Double coils formed from A coil of counter clockwise and B coil of clockwise.



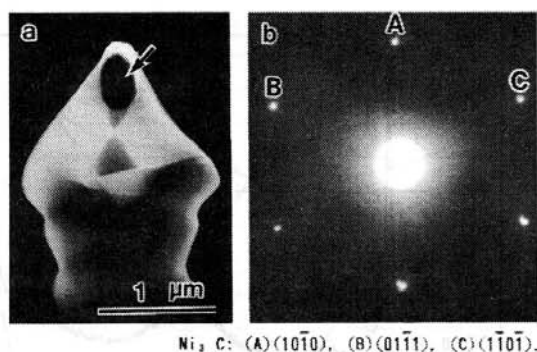
**Fig.8** Distribution ratio of the coil length in bulk coils pulverized by emery paper (#120).



**Fig.9** (a) Tip part of the coiled carbon fibers and (b) the enlarged view.

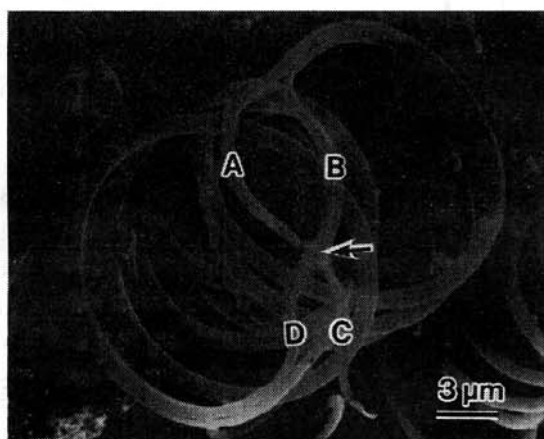
Reaction time : 30 sec. Arrows indicate a catalyst grain observed on the coil tip.

垂直に成長し、その先端部分には8の字状にループが形成されており、ループの中心部には白く輝く部分(矢印)が観察された。**Fig.9 b**に、この白い部分の拡大写真を示す。一般に菱形の明瞭なファセットを持った結晶粒で、この部分の粉末X線回折から、 $\text{Ni}_3\text{C}$ 相(Rhombohedral, R-3C)の存在が確認された。この相は、Fe触媒を用いて得られる直線状VGCFの先端部分に観察される触媒粒の $\text{Fe}_3\text{C}$ 相に相当している<sup>29), 30)</sup>。この部分の電子線回折図には、 $\text{Ni}_3\text{C}$ 単結晶を示す明瞭なスポットが観察された(**Fig.10**)。したがって、この菱形粒の部分は、 $\text{Ni}_3\text{C}$ 単結晶であり、これがコイル成長の実際の触媒作用をしているものと考えられる。一方、この部分には、NiおよびCの他、Sの存在が認められた。しかし、X線回折からはニッケル硫化物相は確認されなかった。他の金属および金属化合物触媒を用いて得られ



Ni<sub>3</sub>C: (A) (10 $\bar{1}$ 0), (B) (01 $\bar{1}$ 1), (C) (1 $\bar{1}$ 0 $\bar{1}$ ).

**Fig.10** (a) TEM dark image and (b) selected area electron diffraction patterns. (A) (10 $\bar{1}$ 0) for Ni<sub>3</sub>C, (B) (01 $\bar{1}$ 1), (C) (1 $\bar{1}$ 0 $\bar{1}$ ).

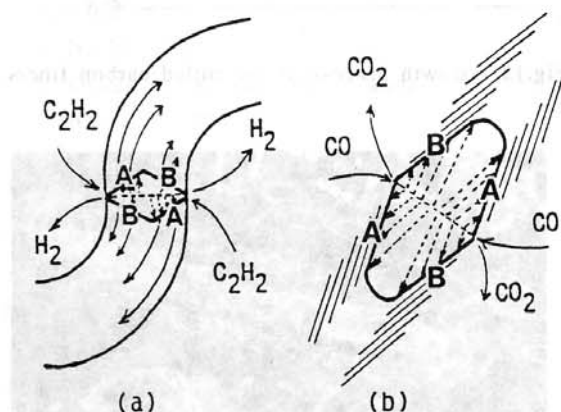


**Fig.11** Tip part of the coiled carbon fibers.  
Catalyst: Nb, impurity: tetrahydrothiophene.  
An arrow indicate a catalyst grain.

たコイルの先端部分にも一般に触媒粒の存在が観察され、その中にはかなりの量のイオウの存在が認められた。しかし、これらの場合にも、X線回折からは金属硫化物相の存在は確認されず、非晶質相として存在しているものと考えられる。金属触媒としてNbを、また不純物としてテトラヒドロチオフェンを用いた場合、**Fig.11**のように、かなりコイル径の大きなコイルが得られた。また、時々その先端部分の触媒粒(矢印)から4本のファイバーが成長し、途中で2本が融合して1本のファイバーとなり、その先でコイル状に巻いた特異的な形態が観察された。ファイバーAの融合点までの長さは、Bのそれより明らかに長い。また、AとBが融合後、長い方のファイバー部分(A)が外側に、短い方(B)が内側になるように巻いている。ファイバーC、Dの場合も同様である。コイル成長のメカニズムを探るため、その形態的な観察とともに、3種類のNi単結晶板を用いてコ

**Table 4** Effect of Ni catalysts (single- and poly-crystals) on the deposition rate of total carbon and coil yield.

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



**Fig.12** Growth mechanism of (a) the coiled carbon fibers and (b) straight VGCF. A and B indicate crystal planes of a catalyst grain.

イル合成を行い、各結晶面での全炭素およびコイル析出の異方性の有無の検討を行った。結果を**Table 4**に示す。各結晶面でのコイル収率は、Ni (100) に対しては10.2%、Ni (111) では6.7%、Ni (110) では3.2%であった。すなわち、コイル成長は、結晶面の種類により著しい異方性がある事が明らかにされた。この結果は、Ni触媒を用いメタンを700℃で熱分解した場合の直線状VGCFの成長順序; Ni (111) > (311) > (100) > (110)<sup>31)</sup>、とは異なっているが、その理由は明らかではない。これらの結果から、コイルの成長は、触媒粒の各結晶面での炭素析出速度の著しい異方性が駆動力となって、コイル状に巻いて成長するものと考えられる。すなわち、**Fig.12** (a) のように、A面での炭素析出速度がB面より大きい場合、A、B両面(実際にはもう一つC面が必要)から成長する1本の炭素繊維は、図のようにカールしながら成長するであろう。これが繰り返されることにより、**Fig.13**の(3)、(4)を経てコイル状に成長するものと考えられる。これまで提案されている直線状炭素繊維の一般的な成長モデル(**Fig.12** b)においては、A、B両面における炭素析出の異方性がないため、直線状に成長するものと考えられる。

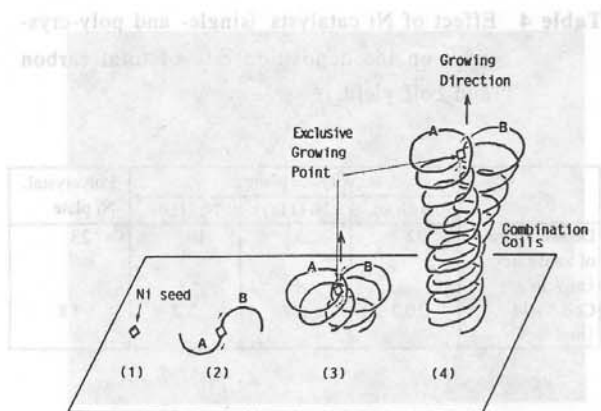


Fig.13 Growth process of the coiled carbon fibers.

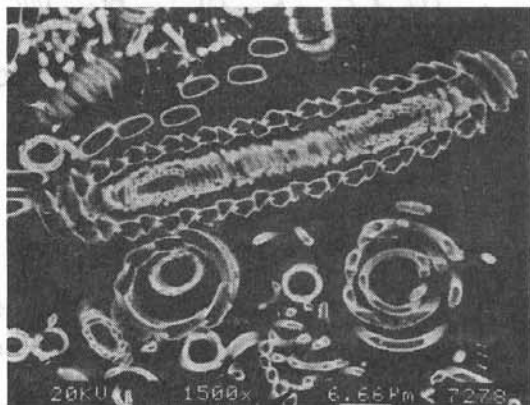


Fig.14. Polished cross section of the titanized coiled carbon fibers.

Reaction temperature : 900 °C, reaction time : 120 min.

### 3.4 コイル状の金属炭化物の合成

コイル状炭素繊維は、高温で気相メタライジングすることにより、そのコイル形態を完全に保持したまま、対応する金属炭化物コイルに変性することができる。例えば、 $TiCl_4 + H_2$  雰囲気下で、900 ~ 1200 °C で処理する事により、その表面の一部あるいは芯まで完全にチタナイジングされたTiCコイルが得られた。Fig.14 に、900 °C で120分間チタナイジングして得られたTiC化コイルの鏡面研磨断面を示す。表面に均一にTiC層が形成されていることがわかる。

### 3.5 微細構造および組成

1100 °C前後で得られる直線状VGCFは、一般に非常に結晶性が良く、グラファイト網面が繊維軸に平行に発達したスクロール構造をしており、高い強度と弾性率を示す<sup>24)</sup>。一方、コイルは、合成温度が750 °C前後と比較的低く、X線的には完全に非晶質である。Fig.15 に as-grown および Ar

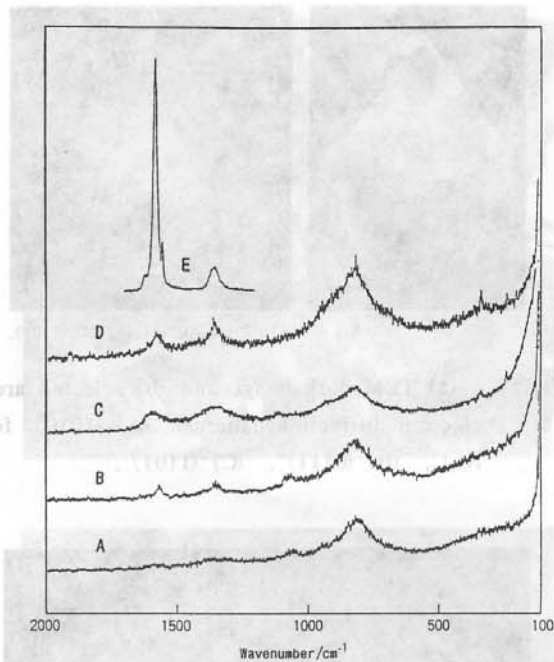


Fig.15 Raman spectra of (A) the as-grown and (B-D) heat treated coiled carbon fibers.

(A) as-grown coiled carbon fibers, (B) heat treated coiled carbon fibers at 2000 °C for 1 hr in Ar, (C) at 2000 °C for 20 hrs in Ar, (D) at 2800 °C for 1 hr in Ar, (E) graphite single crystal.

中で熱処理したコイルのラマンスペクトルを示す。as-grownのコイルでは、グラファイトに基づくピークはほとんど観察されない。また、これをAr中2000 °Cで20時間、あるいは2800 °Cで1時間熱処理してもグラファイトピークはかなりブロードであり、難黒鉛性であることがわかる。as-grownコイルは、炭素純度は97 ~ 98 %で、そのほか1 %前後の水素および酸素が含まれていた。表面積は約300m<sup>2</sup>/gとかなり大きな値を示した

### 3.6 コイルの特性

a) 機械的特性：コイルは、完全弾性的に約3倍まで伸縮する。さらに、ほぼ直線状まで(約4.5倍)まで伸ばすことができるが、この場合歪みが残る元長さの1.5倍までしか戻らない。

b) 電気的特性：as-grownのコイルは、1 S<sup>-1</sup>・cm オーダーの比抵抗を示し、その値はバルク密度の増加とともに減少する。TiCコイルでは、これより1桁低いバルク抵抗値を示し、その値はTiC化率およびバルク密度の増加とともに減少した。

c) 電磁波吸収特性：コイルの12.4 ~ 18.0GHzの範囲の



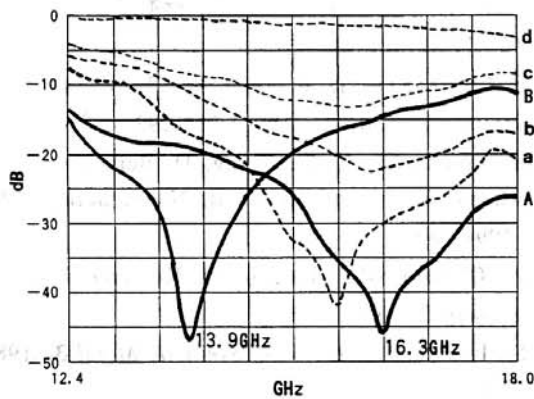


Fig.16 Electromagnetic shielding effect.

(A) and (B) : coiled carbon fibers, (a~d) commercial graphite powders.

電磁波吸収特性を測定した。得られた結果を Fig.16 に示す。ここで、必要十分量のサンプルを得ることは現段階では困難であったため、約5g (必要量の100分の1) を用いて予備実験を行った結果である。参考のため、市販の種々のグラファイト粉末に対する値も示す。市販のグラファイト粉末では、15.7GHz でのみ強い電磁波吸収が認められるが、コイル状炭素繊維では13.9GHz および16.3GHz の2か所で強い吸収が認められた。種々のコイル形態および充分量のコイルを用いれば全周波数領域で極めて強い電磁波の吸収が期待できる事が分かった。

d) 熱的性質：バルク密度0.0884g/cm<sup>2</sup>のバルクコイルに対して0.0466W/m<sup>2</sup>・K、0.0562g/cm<sup>2</sup>に対して0.0562 W/m<sup>2</sup>・Kであった。

#### 4. 結論

種々の触媒および不純物ガス存在下で、アセチレンを熱分解することにより、コイル状カーボンファイバー (コイル) を合成し、その詳細な合成条件、モルフォロジー、成長メカニズム、微細構造、特性などを検討した。その結果、コイルを高い収率で得るためには、①炭素源、②触媒の種類、③不純物ガスの種類とその添加量 (流量)、④反応温度、⑤原料ガス導入口と基板との距離などの合成条件を厳密に制御する必要があることが分かった。コイルは、高温で気相メタライジングすることにより、原料のコイル形態を完全に保持したまま、対応する金属炭化物コイルに変性することができる。これらのマイクロコイルは、理論的に最も理想的な電磁波遮蔽材料であるといわれている。さらにその特異的形態から発現される種々の新規機能を応用して、広範囲の応用が期待できる次世代型の新素材である。しかし、その研究は諸についたばかりであり、今後の発展を大いに期待したい。

#### 謝 辞

バルクコイルの電磁波吸収特性は、ペンシルバニア州立大学のV. K. Varadan教授に測定していただいた。記して感謝する。

#### 文 献

- 1) J. Caluszka and M. H. Back, *Carbon* **22** (1984) 141.
- 2) M. Audier and M. Coulon, *Carbon* **23** (1985) 317.
- 3) 岡田芳樹, 池田 茂, 豊田浩一, 竹内一夫, レーザー研究 No.13 (1991) 98-101.
- 4) Y. Okada and K. Takeuchi, *J. Mater. Sci. Lett.* **11** (1992) 1715-1717.
- 5) W. B. Downs and R. T. K. Baker, *Carbon* **29** (8) (1991) 1173-1179.
- 6) S. Motojima, M. Kawaguchi, K. Nozaki, and H. Iwanaga, *Appl. Phys. Lett.* **65** (1990) 321.
- 7) M. Kawaguchi, K. Nozaki, S. Motojima and H. Iwanaga, *J. Cryst. Growth* **118** (1992) 309-313.
- 8) H. Iwanaga, M. Kawaguchi and S. Motojima, *Jpn. J. Appl. Phys.* **32** (1993) 105-115.
- 9) S. Motojima, I. Hasegawa, S. Kagiya, M. Momiyama, M. Kawaguchi and H. Iwanaga, *Appl. Phys. Lett.* **62** (19) (1993) 2322-2323.
- 10) S. Motojima, Y. Itoh, S. Asakura and H. Iwanaga, *J. Mater. Sci.* **30** (1995) 5049-5055.
- 11) S. Motojima, I. Hasegawa, S. Kagiya, K. Andoh and H. Iwanaga, *Carbon*. **33** (8) (1995) 1167-1173.
- 12) S. Motojima, S. Kagiya and H. Iwanaga, *Mater. Sci. Eng.* **B34** (1995) 47-52.
- 13) S. Motojima, S. Asakura, T. Kasemura, S. Takeuchi, and H. Iwanaga, *Carbon*, **34** (3) (1996) 289-296.
- 14) 元島栖二, 川口雅之, 岩永 浩, *炭素* **151** (1991) 41-50.
- 15) T. Kato, K. Haruta, K. Kusakabe and S. Morooka, *Carbon* **30** (1992) 989.
- 16) M. S. Kim, N. M. Rodriguez and P. T. K. Baker, *J. Catal.* **143** (1993) 449.
- 17) W. T. Owens, N. M. Rodriguez and P. T. K. Baker, *Catalysis Today*, **21** (1994) 3.
- 18) W. T. Owens, M. S. Kim, N. M. Rodriguez and R. T. K. Baker, in "Catalyst Activation" (Edited by B. Delmon and G. F. Froment, Elsevier Science, 1994), p.191.
- 19) 松本正文, 橋本敏清, 村田勝英, 後藤繁雄, *化学工学論文集* **18** (4) (1992) 389-393.