

コスモ・ミメティックなカーボンマイクロコイルの気相合成とその特性

キーワード:

気相成長炭素繊維 (VGCF), カーボンコイル, マイクロコイル, 化学気相析出 (CVD), アセチレン

元 島 栖 二

(^a岐阜大学工学部)

1. はじめに

生物の持つ絶妙な構造, 高度の機能を真似し, これに習い, これを超えた材料の創製の基本概念は「バイオ・ミメティック」と言われている. 巨大な宇宙から分子レベルのDNAにまで至る基本構造である3D-ヘリカル/らせん構造は, これよりさらにスケールが大きく, 著者らはこれを「コスモ・ミメティック」と名付けている. もし, 工業材料としてコスモ・ミメティックな素材・材料が得られれば, その特異的構造・形態から, これまでの材料では得られないような新規の高度機能の発現が十分期待できる. また, そのコイル形態の成長メカニズムは学問的にも大変興味がある.

著者らは最近, 高度に制御した条件下でアセチレンを触媒活性化熱分解すると, 二重らせん構造を持つコスモ・ミメティックなカーボンマイクロコイル (以下カーボンコイルと略す) が再現性良く合成できることを見出した¹⁻³⁾.

本稿では, カーボンマイクロコイルの合成法, モルフォロジー, 成長メカニズム, 微細構造, 特性, 応用などについて簡単に紹介する.

2. 実験方法

透明石英製横型外熱式反応管の中央部のサセプター上へNi粉末触媒を塗布したグラファイト基板をセットし, 上部の原料ガス導入口から原料ガス (アセチレン+ H_2 + N_2 +チオフェン) を基板表面に垂直に導入し, 排ガスを下部より排出した.

2.1. カーボンコイルの合成方法

原料炭素源としては, アセチレンのみが有効である. 触媒としては, 多くの遷移金属, 硫化物, 炭化物および酸化物が, 程度の差はあるもののコイル成長に対する触媒活性を示す. 特に, Niが優れた触媒である. カーボンコイル成長には, 金属触媒と共に, 微量のイオウあるいはリンなどの不純物ガスの存在が不可欠である. この場合, 不純物量は多すぎ

ても少なすぎてもコイルは成長しない. たとえば, チオフェンガスを全ガス流量に対して0.24%添加した場合, 最も高いコイル収率 (約50%) が得られる. 最適反応温度は約750~800°Cである.

2.2. モルフォロジー

カーボンコイルは, 触媒Ni粉末を塗布した基板上から原料ガス入口方向に向かってほぼ垂直に成長し, その長さは反応2時間で3~5mm, 10時間では20mm前後まで成長する. コイル径は一般に1~10 μm である. 成長初期のコイル形状を図1に示す. 成長初期には, コイル形態は不規則かつコイル径およびピッチはかなり大きい (図1a), 次第に小さく規則的に巻くようになり (図1b), コイルの先端には, 必ず触媒として用いた金属粒の存在が観察された (矢印). 反応時間が30分以上になると, 一定のコイル径で規則的に巻きコイル間隔が零となり, コイルの中心部が空洞の中

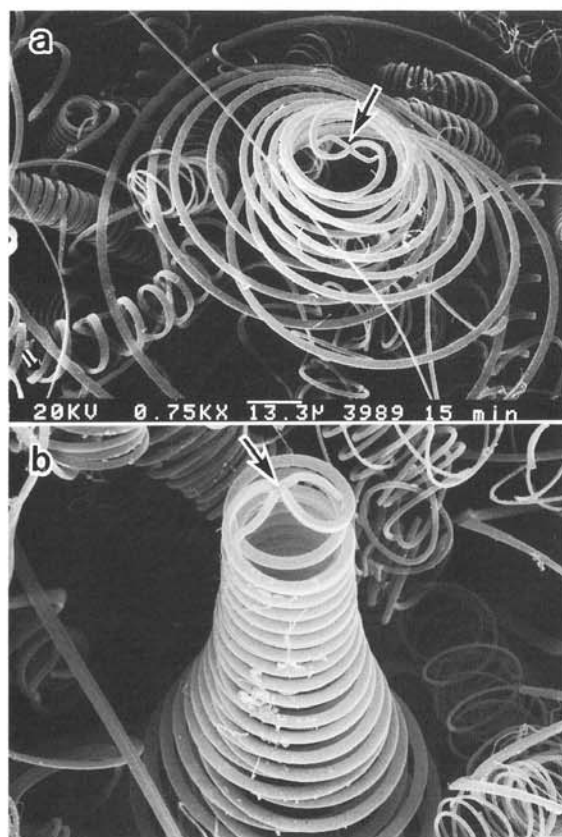


図1 成長初期のカーボンマイクロコイル. 矢印はNi触媒粒を示す. これがコイルの成長点である.

Seiji Motojima: Vapor growth and properties of cosmomimetic carbon micro-coils

^a 〒501-1193 岐阜市柳戸1-1

TEL: 058-293-2621; FAX: 058-293-5012

E-mail: motojima@apchem.gifu-u.ac.jp

1999年1月21日受付

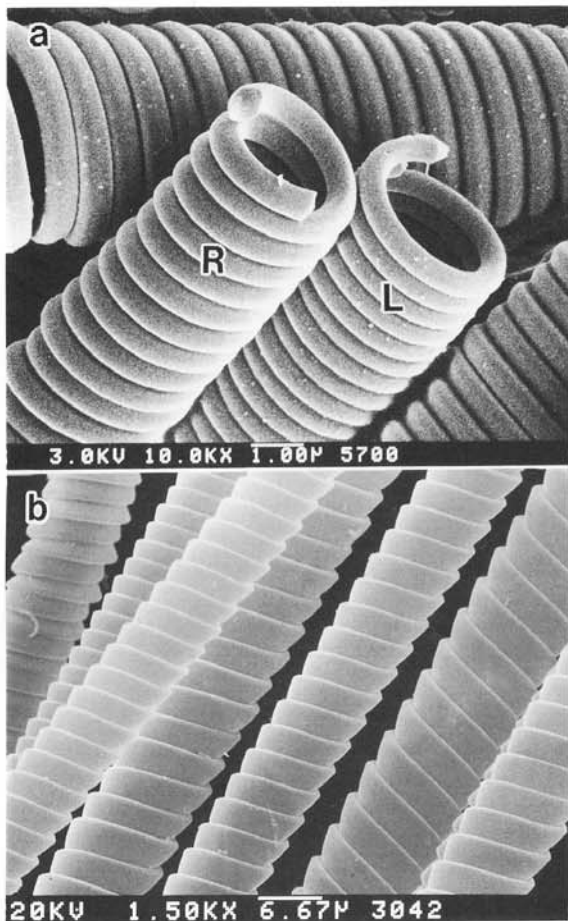


図2 代表的な規則性カーボンマイクロコイル。(a) カーボンファイバーの断面がほぼ円形のコイル。R: 右手巻きコイル, L: 左手巻きコイル。(b) 断面が扁平なコイル。

空パイプ状に成長する場合が多い。代表的な規則性コイルを図2に示す。コイルを形成しているカーボンファイバーの断面は、図2aのように円形あるいは楕円形の場合と、図2bのように扁平の場合とがある。一般に、反応時間が長くなると扁平コイルとなる。カーボンコイルはキラル体であり、左巻き(図2a(L))と右巻き(図2a(R))の比率はほぼ1:1である。ただし、同じ1本のコイル内では、これを構成している2本のコイルの巻き方向は同じである。

2.3. 微細構造

図3にコイルの破断面を示す。直線状のVGCF(気相成長炭素繊維)あるいはナノチューブと異なり、ファイバーの芯まで完全に微粒の炭素粒で充填されており、中空は全く観察されない。図4にコイル断面のTEM像を示す。グラファイト層に基づく規則的な格子像は観察されず、またXRDおよびラマン分析結果からも、カーボンコイルはほとんど非晶質である。

2.4. 成長メカニズム

気相から得られる直線状VGCFの成長機構については、多くの研究者により提案されている。しかし、コイル状炭素繊維については、Amelinckxら⁴⁾、Hernadiら⁵⁾がグラファイトのコイル状ナノチューブの成長機構を提案している以外

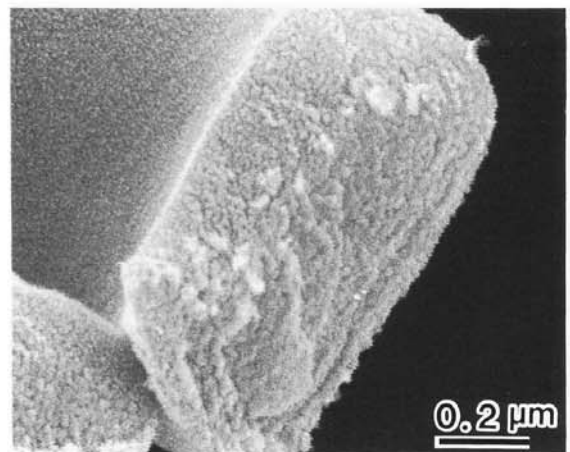


図3 カーボンコイルの破断面。

ほとんどない。著者らは、気相からのカーボン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。カーボンコイルの先端にはNi触媒粒(Ni₃C単結晶で、これに少量のイオウおよび酸素が含まれている)が存在し、これが1秒間に1~2回転しながらコイル形態を形成し、原料ガス導入口に向かって伸びていく。コイル先端部分の一例を図5に示す。触媒粒(矢印)から4本のファイバーが成長し、途中で同じ側に成長した2本のファイバーが癒着して1本(全体では2本)のファイバーとなり、これが互いに絡み合いながら二重コイル状に成長している。触媒部分の拡大写真(図5b)から分かるように、4本のファイバーのうち対称方向に成長した2本は、それぞれ2本のファイバーが癒着したものである事が分かる。矢印の触媒粒の仮想的な形状を図6に示す。触媒粒は6個の結晶面を持つNi₃C単結晶からなり、最初に各結晶面からそれぞれ炭素(すなわちカーボンファイバー)が析出し始めるが、隣り合う結晶面から成長した2本のファイバーは最初から癒着して成長するため、見かけ上4本のファイバーが成長し、これが途中でさらに癒着して2本となり、二重らせん構造を形成するものと考えられる。最初から1個の触媒粒から2本のファイバーが成長する場合もあるが、この

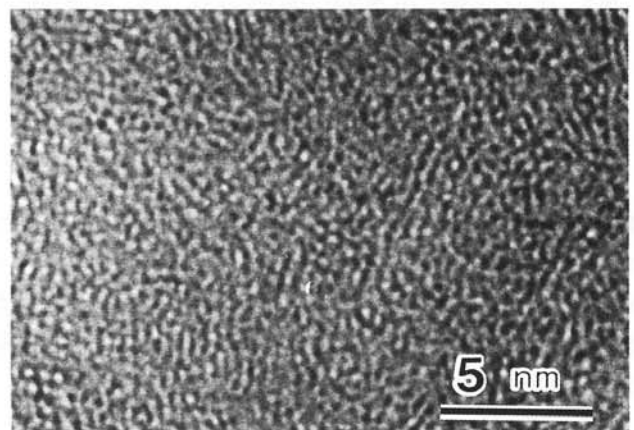


図4 カーボンファイバー中心部分のTEM像。

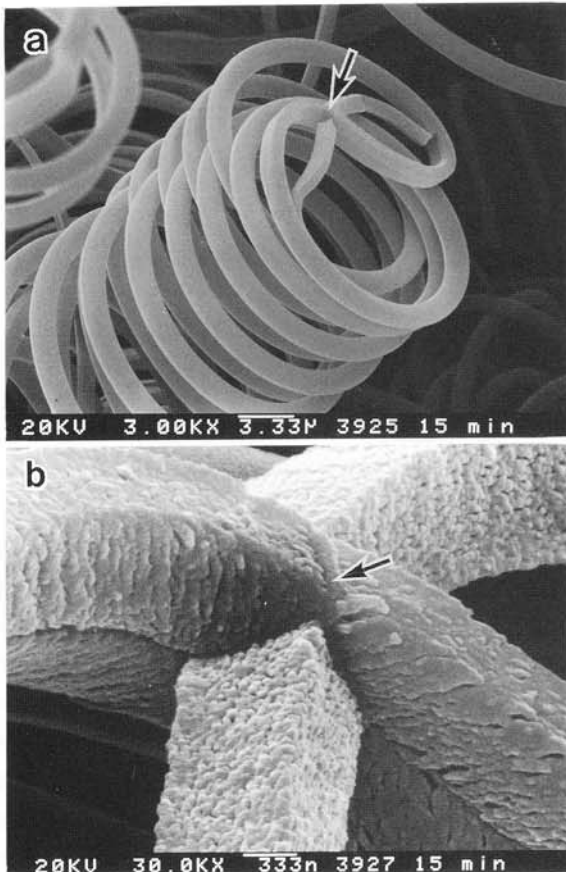


図5 カーボンコイルの先端 (a) とその拡大図 (b). 矢印は Ni 触媒粒を示す。

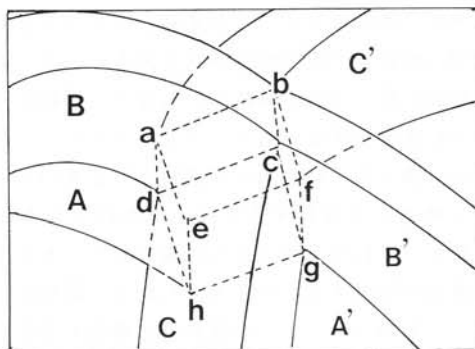


図6 図5の先端の Ni 触媒粒の仮想的な形。a-h: Ni 触媒粒の仮想的な形, A: 結晶面 (aehd) から成長したファイバー, B: 結晶面 (abcd) から成長したファイバー, C: 結晶面 (cghd) から成長したファイバー, A': 結晶面 (efgh) から成長したファイバー, B': 結晶面 (bcgf) から成長したファイバー, C': 結晶面 (abfe) から成長したファイバー。

場合は、最初から3本のファイバーが癒着して成長したものである。触媒粒から両方向にコイル状に成長するファイバーが互いに絡み合わない場合は、2本の単コイルとして成長する。単コイルの例を図7に示す。単コイルは、特に MoS_2 などの層状化合物を触媒とすると成長しやすい。

2.5. 特性

カーボンコイルは非常に難黒鉛化性である。コイルの炭素

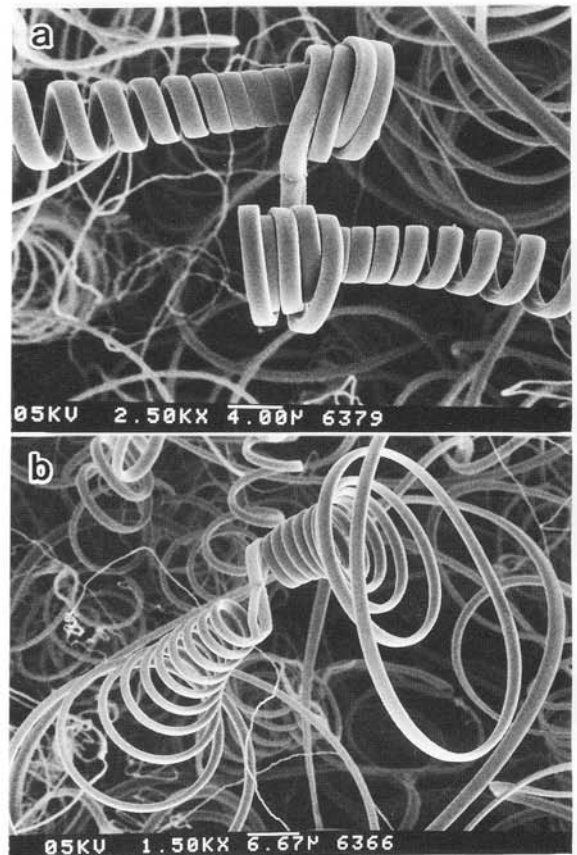


図7 さまざまな形の単コイル。

純度は97~98%であり、そのほか1%前後の水素および酸素が含まれている。表面積は約 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均細孔径は約 20 nm である。また、バルク電気抵抗は $1-0.1 \Omega\text{cm}$ オーダー、バルクコイルの熱伝導率は $0.0466-0.0562 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ である。表面処理したカーボンコイルは、 $400-950 \text{ MHz}$ の電磁波を99%吸収することができる。

2.6. 応用

カーボンコイルは、マイクロコイル状という特異的構造から発現される種々の特性を応用して、新規電磁波吸収材、サトルエネルギーの吸収・発散材、右手巻きらせん構造の蛋白質合成触媒、バイオリクターの触媒・基材、新規電極材料、水素吸蔵材、マイクロメカニカル素子、マイクロセンサー、エネルギー変換素子、エミッター、生体用マイクロフィルター、三次元強化複合材、高温耐食性クッション材・パッキングなど、幅広い応用が期待できる。

文 献

- 1) 元島 晒二, 岩永 浩: 炭素, **174**, 215 (1996)
- 2) 元島 晒二, 岩永 浩: 材料科学, **33**, 150 (1996)
- 3) 元島 晒二, 岩永 浩, Varadan, V.K.: 表面, **36**, 140 (1998)
- 4) Amelinckx, S., Zhang, X.B., Bermaerts, D., Zhang, X.F., Ivanov, V. and Nagy, J.B.: *Science*, **265**, 635 (1994)
- 5) Hernadi, K., Fonseca, A., Nagy, J.B., Bernaerts, D. and Lucas, A.A.: *Carbon*, **34**, 1249 (1996)