

.....【特集】炭素機能性材料の応用技術の最前線.....

— 形の織り成す, 新しい機能 —

# 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

\*\*著 木岩・\*二耐島元

元島栖二\*・岩永 浩\*\*

## 1. はじめに

宇宙の大渦巻きに始まり, 電磁波, 或いは生命体を構成している蛋白・DNA に至るまで, 森羅万象の基本現象・構造に, 3D-ヘリカル/らせん構造がある。生物の持つ絶妙な構造や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 に至る基本構造・機能(3D-ヘリカル/らせん構造・機能)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。しかし, 既存の素材・材料には, マイクロコイル状の素材・材料は存在しない。

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るが, その繊維形態はすべて直線状である。一方, 1953年のNatureに, 世界で初めて, Fe触媒存在下でCOを不均化反応させると, 2本の炭素繊維がローブ状に互いに巻きながら成長し

たとすると報告がなされた<sup>1)</sup>。その後, このようなコイル状炭素繊維の気相合成に関する若干の研究が行われたが, 合成の再現性はほとんどなく, またこのような特異構造を持つ素材の無限の機能・応用の可能性についても全く認識されなかった<sup>2)~6)</sup>。

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, 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, その基本的な合成条件, モルフォロジー, 成長メカニズム, 機械的・電磁気的特性などについて明らかにしてきた<sup>7)~14)</sup>。本稿では, 種々の応用が期待されるカーボンコイルの気相合成とその特性などについて現状を紹介する。

## 2. 実験方法

透明石英製外熱式反応管(内径60mm, 長さ1,000mm)の中央部のサセプター上へ, 金属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<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>+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。基板には, バイアス電場(AC, DC)を印加した。

## 3. 実験結果と考察

### 3.1 カーボンコイルの合成条件

a) 炭素源: 種々の炭化水素のうち, アセチレ

\* Seiji Motojima  
岐阜大学工学部  
岐阜市柳戸 1-1 (〒501-1193)

\*\* Hiroshi Iwanaga  
長崎大学工学部  
長崎市文教町 1-14 (〒852-8131)

ンのみがコイル成長を示した。他の炭化水素ガスの場合、分解生成したアセチレンから二次的にコイルが成長するがコイル収量は極めて少ない。

- b) 触媒の種類：**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した。これらの中で、特に、Ni, Nb, Ta 及びこれらの酸化物が優れた触媒活性を示した。以下本稿では、触媒として主として 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：**カーボンコイルの成長には、金属触媒と共に、原料ガス中に微量のイオウあるいはリンなどの不純物ガスを添加することが不可欠である。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。例えば、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 %) が得られるが、0.14 % 以下あるいは 0.57 % 以上では、コイルは全く成長しない。
- d) 反応温度：**最適反応温度は約  $750\sim 800\text{ }^{\circ}\text{C}$  である。

### 3.2 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、フェルト状に成長した (図 1)。コイルの長さは、反応 2 時間では  $5\sim 7\text{ mm}$ 、10 時間では  $8\sim 10\text{ mm}$  に達する。コイルピッチは、反応初期には比較的大き

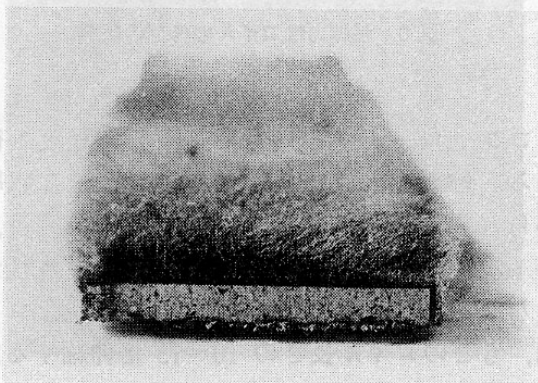


図 1 基板上に成長したカーボンコイル

く、 $0.1\sim 0.5\mu\text{m}$  であるが、反応時間が 30 分以上になると、ほとんどゼロ、すなわちコイルがびったりと隙間なく巻いて中心部が空洞のパイプ状に成長する場合が多い。図 2 に代表的な規則性カーボンコイルを示す。一般にコイルを形成しているカーボンファイバーの断面は、円形・楕円形のもの (a) と、偏平・矩形のもの (b) とがある。反応時間が長くなるほど偏平コイルの割合が増加する。コイルの巻き方向には右手巻き (R) と左手巻き (L) があり、その比率はほぼ 50 % ずつである。しかし、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。カーボンコイルは、ほとんどが、2 本のファイバーが互いに同じ方向に巻き付きながら成長した二重らせん構造をしているが、時々、さまざまな興味ある形態のコイルの成長も観察された。その例を図 3 に示す。図 3 (b) の矢印は触媒粒でこれが成長点である。ごくまれに図 4 のように、同心円

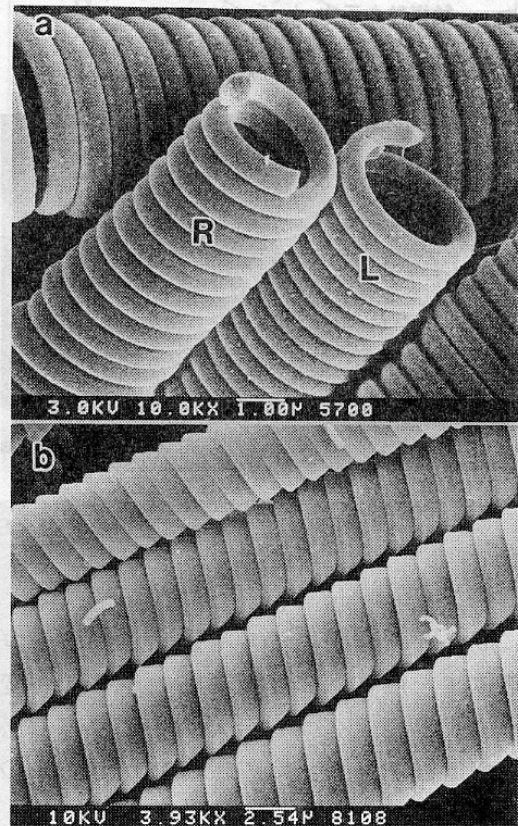


図 2 代表的な規則性カーボンコイル：(a) ファイバー断面が楕円形の円形コイル、(R) 右手巻き、(L) 左手巻き。(b) 断面が偏平な偏平コイル。

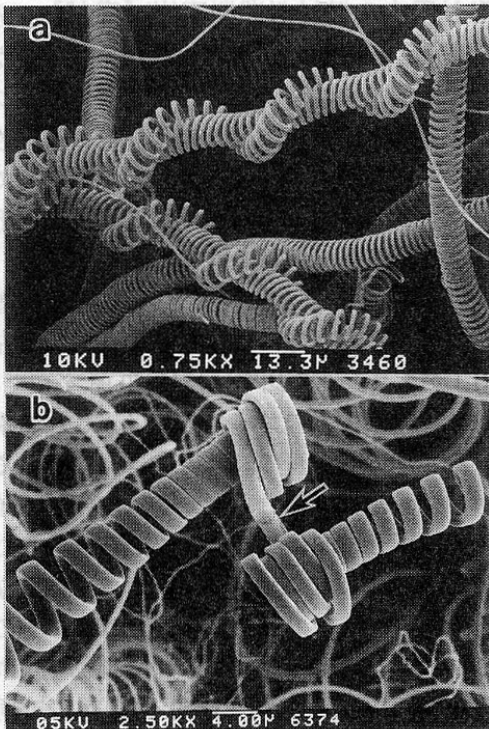


図3 種々のモルフォロジーのコイル：(b)の矢印は触媒粒を示す。

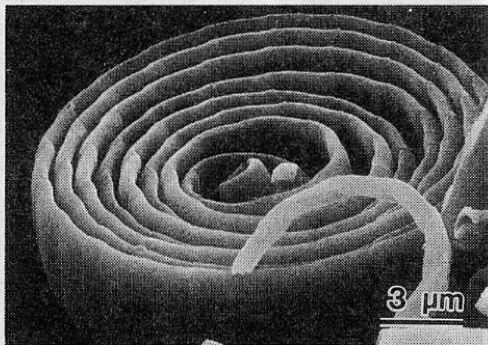


図4 同心円状に巻いた扁平コイル

状に成長した扁平コイルも観察された。コイル先端は、一般に八の字状あるいはこれが変形した形(図5)をしており、その中心部には必ず触媒粒が観察された。この触媒粒がコイルの成長点である。

コイルのピッチ・径・長さなどは、反応条件(触媒の種類、水素流量、反応時間、触媒の粒度、エネルギー場照射)などにより影響され、これら

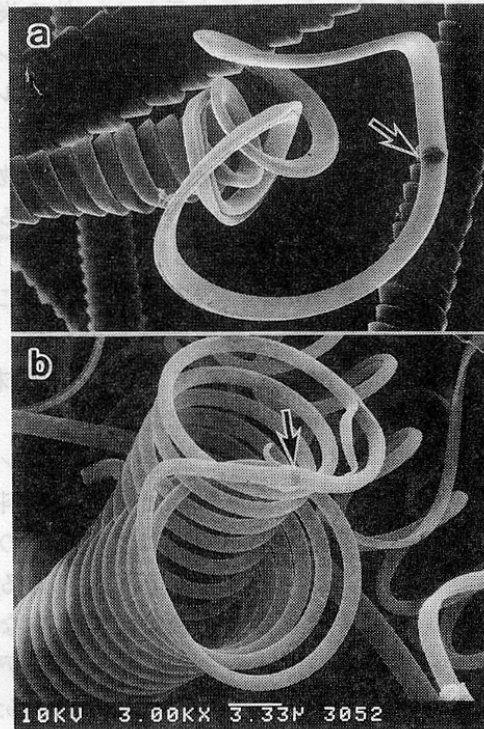


図5 種々の形態のコイル先端部分：矢印は触媒粒を示す。

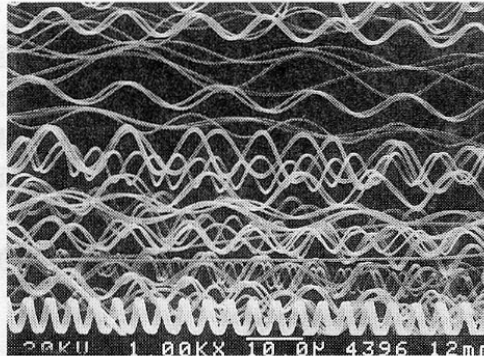


図6 超弾力性コイルの伸びの状態

をコントロールすることによりある程度制御できる。例えば、コイルが最も高い収量・収率で得られる最適合成条件より、低いガス流量、高い(あるいは低い)反応温度では、コイル径が大きな円形コイルが得られる。このようなコイルは、もとのコイル長さの10~15倍伸縮する超弾力性を示し、図6のようにほぼ直線状まで伸ばす事ができる。

### 3.3 成長機構

気相から得られる直線状の炭素繊維 (VGCF) の成長機構については, Chitrapu ら<sup>15)</sup>をはじめ多くの研究者により提案されている。しかし, コイル状の炭素繊維については, Amelinckx ら<sup>16)</sup>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もとづくコイル化機構を提案した<sup>17), 18)</sup>。カーボンコイルは, 成長初期には不規則な形をしているが, 反応時間が長くなるにつれて規則的に, 一定のコイル径, コイルピッチで巻くようになる。図7にカーボンコイルの成長初期の先端部分を示す。コイル径は反応初期には非常に大きい(数十ミクロン)(図7a)が, 時間と共に小さくなり, 30分後にはほぼ一定のコイル径(5~10 $\mu$ m)となる(図7b)。コイル先端の中心部には触媒粒(矢印)が存在し, これが成長点となっている。図8上に図7bの矢印部分の拡大写真を示す。一個の触媒粒(矢印)

から6本のファイバー(A~C, A'~C')が成長している。矢印の触媒粒を可視化したのが図8下, a~hで, 菱形のNi<sub>3</sub>C単結晶(Rhombohedral)の存在が予想される。すなわち, 基本的に触媒粒の6個の結晶面から6本のファイバーが成長し, 途中で3本同志が癒着して1本(合計2本)となり,

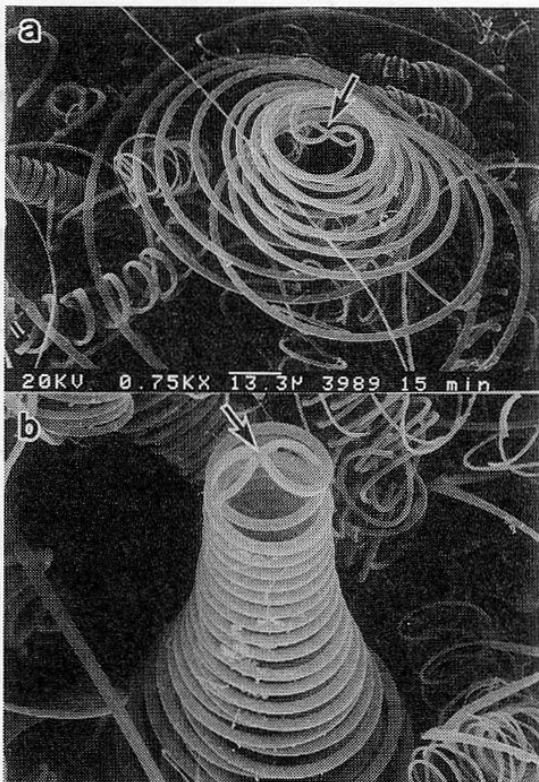


図7 成長初期の先端部分: 反応時間: (a) 15分, (b) 30分。矢印は触媒粒を示す。

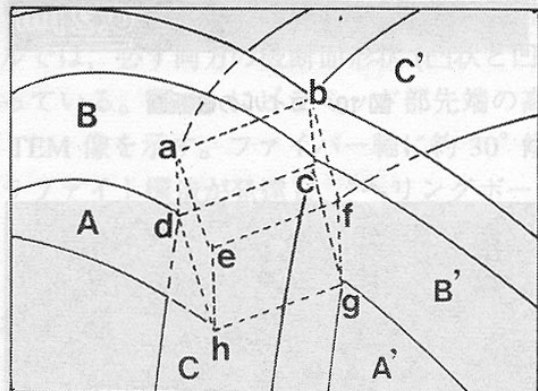
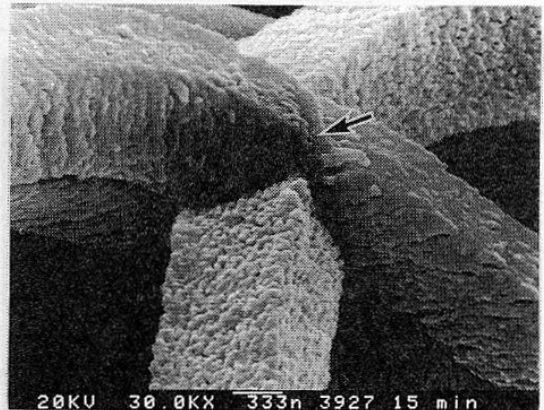


図8 図7(b)の先端部分の拡大図: 矢印は触媒粒(a~h)を示す。A, A', B, B', C, C': 各結晶面から成長したファイバー。

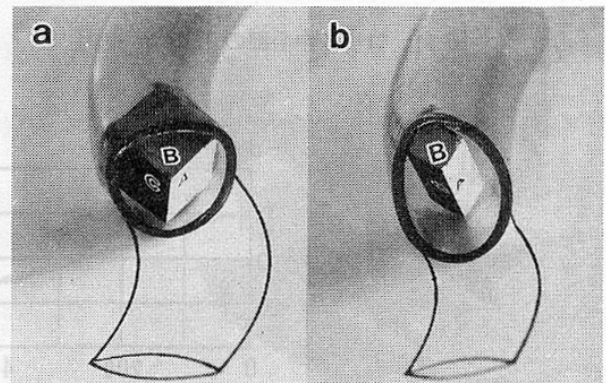


図9 カーボンコイルの触媒・成長モデル: (a) 円形コイル, (b) 扁平コイル

これが二重コイルを形成する。すなわち、1本のコイルは3個の結晶面から成長した炭素から構成されている。この際、各結晶面からの炭素の析出速度、すなわち触媒活性に異方性があるため、活性が高い面から析出した炭素がコイルの外側になるようカールしながら成長すると考えられる。この成長モデルを図9に示す。ここで触媒活性は

$A > C$ である。触媒の形により成長するファイバーの断面は影響され、図9bのような細長い触媒粒からは、扁平な断面を持つファイバーが成長すると考えられる。

### 3.4 微細構造

市販の1100℃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>19)</sup>。一方、カーボンコイルにおいては、コイルを形成しているファイバーの断面は、その中心部分まで微粒の炭素粒が詰まっており(図10)、XRD及びTEM(図11)から分かるように、完全に非晶質である。これらの点は、VGCFやナノファイバーと著しく異なっている。表1に種々の条件で得られたas-grownのカーボンコイルの密度、比表面積及び平均ポア径を示す。カーボンコイルは、他のファイバーに比べて100 m<sup>2</sup>/gオーダーのかなり大きな比表面積を持つ。バルク(粉末)電気抵抗値は、

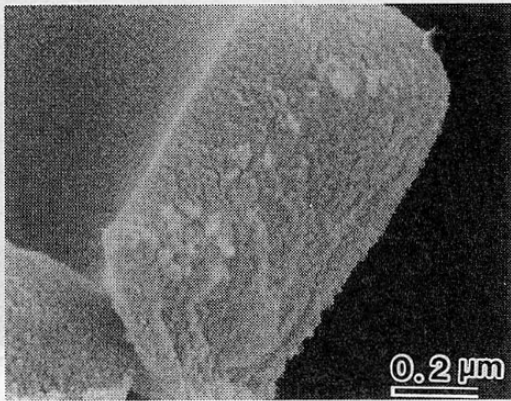


図10 コイルの破断面

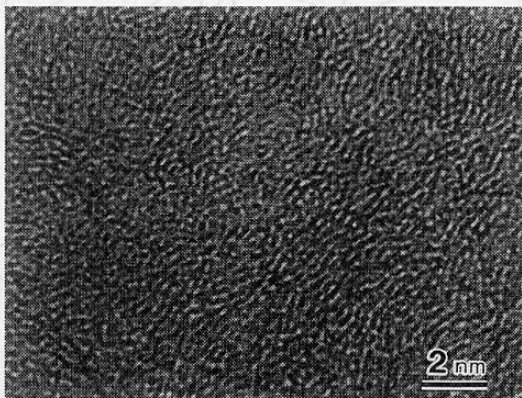


図11 コイル中心部のTEM像

表1 Density, Specific Surface Area, and pore diameter of the as-grown carbon coils

External EM Field (AC, 60Hz)	Bias Voltage (V)	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Specific Surface Area (m <sup>2</sup> /g)	Pore diameter (nm)
with	without DC 650	1.7234	100-140	3-4
	AC 1300	1.8398 1.8018		
without	without DC 650	1.7431	70-130	
	AC 1300	1.7978 1.7901		
ref. (carbon fibers)	nanotube	2.0817	240	
	VGCF	1.7402	20-30	
	PAN Pitch	2.0154	2-10 1-10	

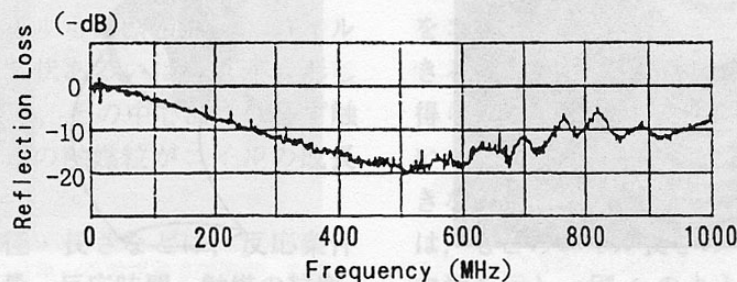


図12 Py-C膜コーテッドコイルの電磁波吸収特性

嵩密度に依存して  $100 \sim 0.1 \Omega\text{cm}$  の値を示す。単コイルについては、 $0.01 \sim 0.001 \Omega\text{cm}$  の値を示す。

カーボンコイルは、電磁波を効率良く吸収する<sup>20)~22)</sup>。最も効果的な周波数は、GHz 領域であるが、図 12 のように、Py-C をコーティングしたカーボンマイクロチューブでは、 $400 \sim 1000 \text{ MHz}$

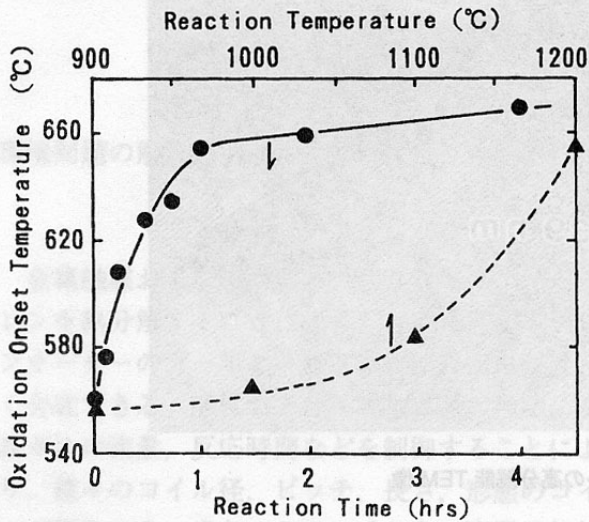


図 13 Py-C 膜コーテッドコイルの酸化開始温度

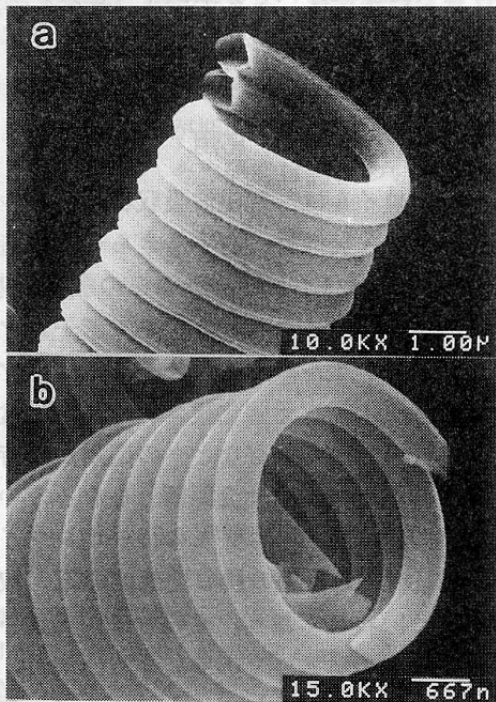


図 14 グラファイトコイルの破断面

領域の電磁波を  $90 \sim 99 \%$  吸収する。As-grown のカーボンコイルは、耐酸化性が低く、図 13 のように  $560 \text{ }^\circ\text{C}$  前後から酸化減量が始まる。しかし、Py-C をコーティングすると、 $660 \text{ }^\circ\text{C}$  前後まで向上する。as-grown コイルの炭素純度は  $97 \sim 98 \%$  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。

### 3.5 グラファイトマイクロコイル

As-grown のカーボンコイルは、Ar 中  $2000 \text{ }^\circ\text{C}$  で 20 時間、あるいは  $2800 \text{ }^\circ\text{C}$  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、非常に難黒鉛化性である。しかし、 $\text{CO} + \text{CO}_2$  雰囲気中、 $3000 \text{ }^\circ\text{C}$  で 6 時間処理するとかなりグラファイト化が進行する。図 14 に  $3000 \text{ }^\circ\text{C}$  で熱処理して得られたグラファイトコイルの破断面を示す。破断面は、二重コイルの両方とも三角ピラミッド型あるいは、三角ピラミッド状ホロー型を示している。図 15 にその TEM 像を示す。一本のコイルでは、必ず両方の破断面形状 (凸状と凹状) を持っている。図 16 にピラミッド部先端の高分解能 TEM 像を示す。ファイバー軸に約  $30^\circ$  傾いてグラファイト構造が発達し、“ヘリングボーン”構造を形成している。これらの結果から、グラファイトグラファイトコイルは、グラファイトが三角錐状に形成され、これがカールしながら積層した構造をしていると考えられる (図 17)。これらのグラファイト積層構造は、図 9 に示したコイルの成長機構を裏付けている。グラファイトコイルの密度は、 $2.2077 \sim 2.2087 \text{ g/cm}^3$ 、比表面積は  $6 \sim 8 \text{ m}^2/\text{g}$  である。

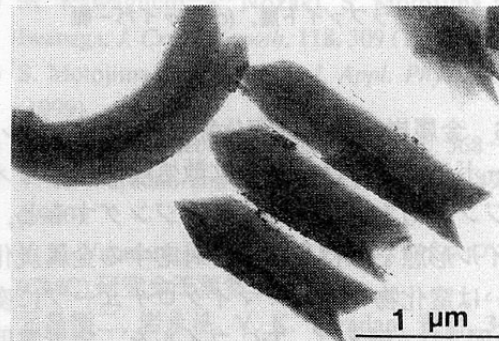


図 15 グラファイトコイル破断面の TEM 像

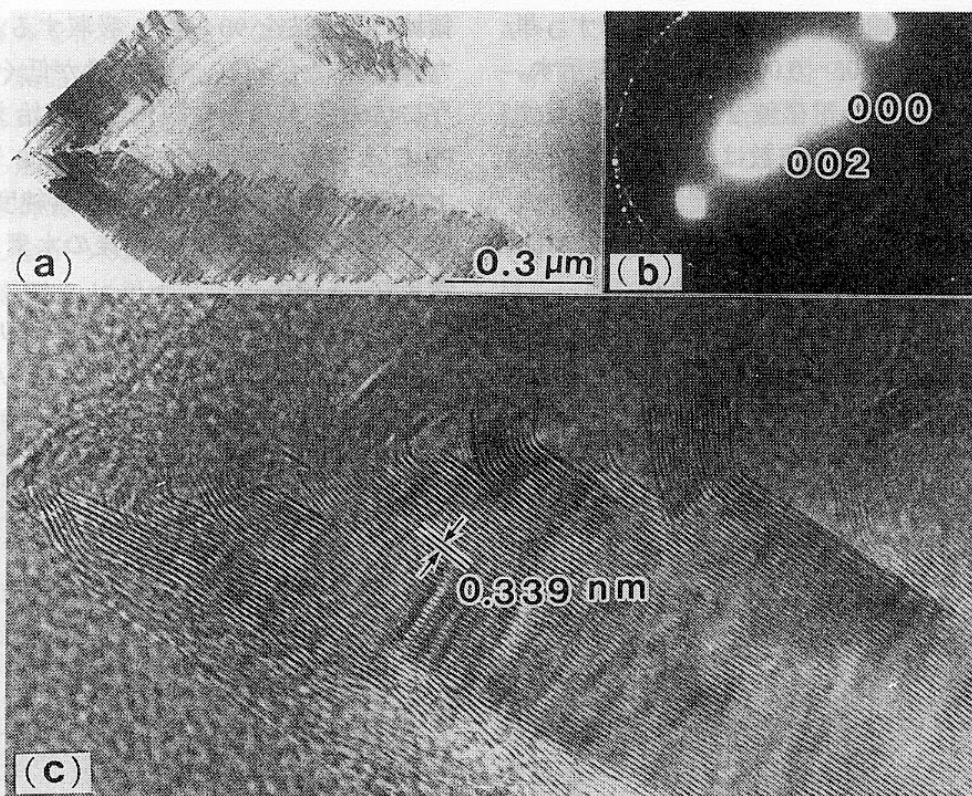


図 16 グラファイトコイルの高分解能 TEM 像

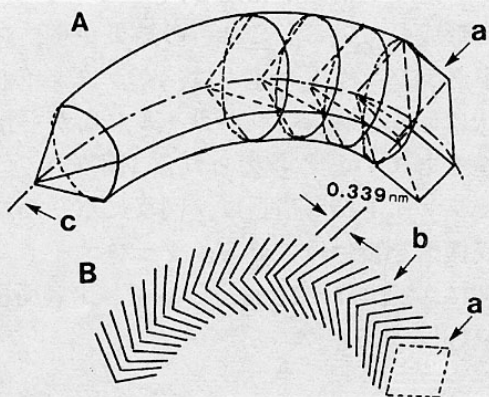


図 17 グラファイトコイルの構造模式図：(a) 触媒粒、(b) グラファイト層、(c) ファイバー軸

### 3.6 金属炭化物及び窒化物マイクロコイル

カーボンコイルは、気相拡散処理法によりメタライジングあるいはナイトライジングすると、そのコイル形態を保持したまま対応する金属炭化物あるいは窒化物コイル・マイクロチューブに変化する(図 18)。例えば、TiC コイルを、窒素雰囲気下、1000~1500℃で処理すると、TiN マイクロ

コイル/マイクロチューブが得られる。カーボンコイルを  $\text{TiCl}_4 + \text{H}_2 + \text{N}_2$  雰囲気下で直接メタライジング/窒化同時処理しても容易に TiN ファイバーが得られる。

## 4. 応用

カーボンコイルは、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、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、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・パッキングなどへの応用が期待できる。特に、最近大きな社会問題ともなっている電磁波障害問題に対しては、このカーボンマイクロコイルは、GHz 領域の最も理想的な電磁波吸収材であるといわれており、その合成が渴望されている次世代型の新素材である。また、最近、ヘリングボーン構造のグラファイトコイルは、夢の水素吸蔵材といわれ、21 世紀のエネルギー問題と

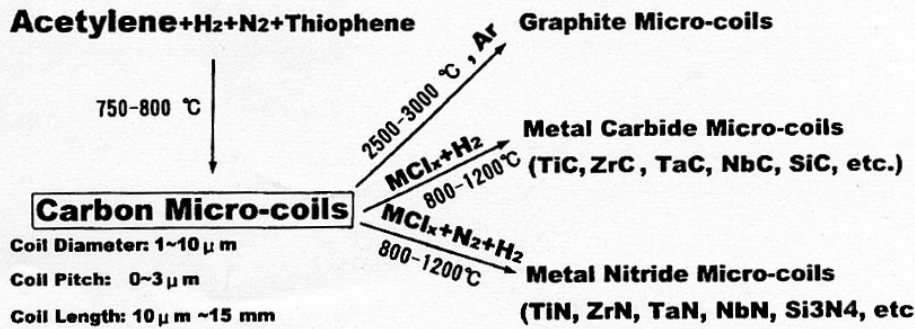


図 18 カーボンコイルの反応処理系統図

環境問題の解決の切り札として注目され始めた。

## 5. 結論

金属触媒および不純物のガス存在下で、アセチレンを熱分解することにより、コイル径がマイクロオーダーのカーボンマイクロコイルが再現性良く合成できる。触媒および不純物ガスの種類、水素ガスの流量、反応時間などを制御することにより、種々のコイル径、ピッチ、長さ、形態のコイルが得られる。また、このコイルを、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や窒化物コイルに変性できる。導電性マイクロコイルは優れた電磁波吸収特性を持ち、さらにその特異的形態から発想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る。

## 謝辞

本研究の一部は、熊谷科学技術振興財団、公益信託富士ニュービジネス育成基金、および文部省科学研究補助金により行われた。記して感謝申し上げます。

## 参考文献

- 1) W. R. Davis, R. J. Slawson and G. R. Rigby, *Nature*, **171**, 756 (1953).
- 2) J. Caluszka and M. H. Back, *Carbon*, **22**, 141 (1984).
- 3) M. Audier and M. Coulon, *Carbon*, **23**, 317 (1985).
- 4) 岡田芳樹, 池田茂, 豊田浩一, 竹内一夫, レーザー研究, No. 13, 98~101 (1991).
- 5) Y. Okada and K. Takeuchi, *J. Materi. Sci. Lett.*, **11**, 1715 (1992).
- 6) W. B. Downs and R. T. K. Baker, *Carbon*, **29**, 1173 (1991).
- 7) S. Motojima, M. Kawaguchi, K. Nozaki and H. Iwanaga, *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 321 (1990).
- 8) H. Iwanaga, M. Kawaguchi and S. Motojima, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, 105 (1993).
- 9) S. Motojima, I. Hasegawa, S. Kagiya, M. Momiyama, M. Kawaguchi and H. Iwanaga, *Appl. Phys. Lett.*, **62**, 2322 (1993).
- 10) S. Motojima, I. Hasegawa, S. Kagiya, K. Andoh and H. Iwanaga, *Carbon*, **33**, 1167 (1995).
- 11) S. Motojima, S. Kagiya and H. Iwanaga, *Mater. Sci. Eng.*, **B34**, 47 (1995).
- 12) S. Motojima, S. Asakura, T. Kasemura, S. Takeuchi and H. Iwanaga, *Carbon*, **34**, 289 (1996).
- 13) 元島栖二, 川口雅之, 岩永浩, 炭素, **174**, 215 (1996).
- 14) S. Motojima, et. al., *Proc. 12th EURO-CVD (1999/9/5-10, Spain)*.
- 15) P. Chitrapu, C. R. F. Lund, and J. A. Tsamopoulos, *Carbon*, **30**, 285 (1992).
- 16) S. Amelinckx, X. B. Zhang, D. Bernaerts, X. F. Zhang, V. Ivanov and J. B. Nagy, *Science*, **265**, 635 (1994).
- 17) M. Kawaguchi, K. Nozaki, S. Motojima and H. Iwanaga, *J. Cryst. Growth*, **118**, 309 (1992).
- 18) S. Motojima and X. Chen, *J. Appl. Phys.*, **85**, 3919 (1999).
- 19) M. Endo, *Chemtech September*, 1988, pp. 568~576.
- 20) V. K. Varadan and V. V. Varadan, *USP 4948922* (1990).
- 21) V. K. Varadam, 第 1, 3 回カーボンマイクロコイル (CMC) 研究会予稿集
- 22) 元島栖二, 岩永浩, V. K. Varadan, 表面, **36**, 140 (1998).