

カーボンマイクロコイル (CMC) の合成, モルフォロジー及び基本物性

Preparation, Morphology and Physical Properties of Carbon Microcoils (CMC)

元島 栖二
Seiji MOTOJIMA

岐阜大学 工学部 応用化学科 教授

問合せ/モトジマ セイジ 〒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

キーワード：カーボンマイクロコイル，カーボンナノコイル，ヘリカル構造，非晶質，電磁波吸収材，触覚センサー

[Abstract] Carbon microcoil (CMC) is a kind of vapor grown carbon fibers, and has special 3D-helical/spiral structure with a coil diameter of micron orders. The CMC are very potential novel functional materials since we have developed the mass production process with high reproducibility at 1990. In this review, the preparation process, morphology, growth mechanism, and physical properties of the CMC are reviewed. The details can be cited in published papers.

1 はじめに

カーボンマイクロコイル (CMC) は、アセチレンの触媒活性化熱分解法により得られる一種の気相成長炭素繊維 (VGCF) であり、コイル径がミクロンオーダーの 3D-ヘリカル/らせん構造という特異の構造を持っている。このようなコイル形態を持つカーボンファイバー (VGCF) の気相成長は、1953 年に初めて Nature¹⁾ に報告されたが、1990 年著者らにより世界で始めて再現性良く合成する技術が開発されて以来新規工業材料として非常に注目されるようになった²⁾。本講では、CMC の合成法、モルフォロジー、成長機構、及び基本的物性について紹介する。なお、詳細については、著者らによるレビュー^{3),4)}を参照されたい。

2 合成法

カーボンコイル (CMC) は、微量のリンやイオウ不純物を含むアセチレンを、金属触媒存在下、750–800 °C

で熱分解することにより合成できる。ただし、触媒、反応条件、装置条件などを最適化しないと、炭素粉末あるいは直線状のカーボンファイバーしか得られない。しかもかなり高度のノウハウが必要である。

原料：炭素源としては、ほとんどの場合アセチレンが用いられる。メタン、プロパン、ベンゼンなど各種炭化水素類、あるいは一酸化炭素なども用いられるが、コイル収量はアセチレンに比べて非常に少ない。反応温度として、触媒活性の異方性を出すため、触媒粒表面のイオウあるいはリン含有成分相の安定性から 800 °C 以下である必要がある。アセチレン以外の炭化水素原料ではこの温度では分解反応が不十分であり、この温度で生成した少量のアセチレンを経由してコイルが生成する為、コイル収率が低いものと考えられる。

触媒：カーボンコイルを合成するには、触媒の存在が不可欠である。触媒としては、Ni, Nb, Ta, W などの金属、Fe–Ni, Fe–Ni–Co, Ni–Cu, Fe–Cu, Fe–ITO などの合金、NiC, TiC などの金属炭化物、NiO_x, TaO_x,

表 1 カーボンマイクロコイル (CM) 合成法の種類

CVD method	Excitation Device	Yield	Morphology
Thermal CVD	Electric Heater, Gas Heater, IR Heater, etc.	Base	Double Helix Carbon Microcoils
Electromagnetic Wave CVD	AC/DC Outer Electric Heater + AC/DC Bias or AC/DC Inner Electrode	Increase	Double Helix Carbon Microcoils
Ultrasonic Wave CVD	Electric Heater + Ultrasonic Wave Oscillator	Increase	Double Helix Carbon Microcoils
Magnetic Wave CVD	Electric Heater + Permanent Magnet	Increase	Single Helix Carbon Microcoils
Plasma CVD	Electric Heater + Plasma Activated Gas	Decrease	Single Helix Carbon Microcoils

NbO_x などの金属酸化物⁵⁾, NiS, WS₂ などの金属硫化物等, 広範囲のものが利用できるが, 工業的に最も有効な触媒は, Ni, Fe-Ni, Fe-Ni-Co などの鉄系金属・合金である。ただし純粋な金属あるいは合金ではコイル収率が低く, 触媒表面をある程度酸化することが必要である。

触媒の形状, 大きさ, 結晶性もコイル形態及び収量に大きな影響を及ぼす。形態としては, 一般的に粒径が数ミクロンのものが用いられるが, 超微粉末 (数十 nm), あるいは, スパッター薄膜などを用いると, コイル径が非常に小さなナノコイルが得られる。ただし反応温度 (700–800 °C) では, これらは容易に凝集・焼結して粗大粒化しやすいので, 第 3 成分を添加するか, あるいは触媒を不活性なセラミックス粉末上に担持するなどの工夫が必要である。粒径が小さな触媒を用いるとコイル収率はかなり向上する。コイル収率は, Ni 超微粉末 (30–50nm) を用いた場合, 原料アセチレンに対して, 15–18mol% である。

ガス流量⁶⁾: 原料ガス中に最適量の微量のリンあるいはイオウ不純物を添加することが, コイルを得るための必須条件である。これらの不純物ガスの最適添加量は, 触媒及び不純物化合物の種類に依存する。例えば, Ni 触媒で H₂S を不純物ガスとして用いた場合, 最適添加量は 0.6–0.9mol% で, この範囲からずれるとコイル収量は急激に低下する。反応は水素雰囲気下で行うことがのぞましい。

反応場: 普通, 高温の反応温度を得るために電気ヒーター (AC) を用いるが, この場合かなり強い変動電磁場が発生している。すなわち反応 (コイル成長場) は, この変動電磁場雰囲気中で行われることになる。CMC は電磁波を良く吸収するので, この外部電磁場はコイル成長に大きな影響を及ぼす。またバイアス電場もコイル

成長に大きな影響を及ぼす。CMC の合成法として, 通常の電気ヒーター (AC) を用いる熱 CVD 法の他, さまざまな活性化法が試みられている。これらをまとめて表 1 に示す。

この他, ホットフィラメント法による活性化法も試みられている⁷⁾。いずれの活性化法でも, 加熱には AC ヒーターを用い, これに他のエネルギー場を重畳させている。原料アセチレンに対するコイル収率は, 熱 CVD の場合を基準とすると, プラズマ CVD 法以外では増加する。たとえば, AC バイアスを重畳させると, コイル収率は 1.5–2 倍増加する^{8),9)}。コイル収量に大きな影響を及ぼすのは, アセチレンの熱分解により生成した CM₃⁺ イオンであり, このイオン量が高いほどコイル収量は高い¹⁰⁾。したがって, 外部エネルギー場の重畳は, アセチレンの熱分解による CM₃⁺ イオンの生成を促進させる効果があるため, コイル収量も増加するものと考えられる。DC ヒーターあるいは電磁場が全く発生しないガスヒーターを用いた場合, コイル収率は若干低下する。反応場に超音波場を重畳させると, 23–28KHz ではコイル収率が增加するが, 周波数がこれより高くなると収量は減少する¹¹⁾。プラズマ場を重畳させると, コイル収量は著しく低下するが, 非常のコイルピッチの大きなコイルが得られる¹²⁾。静磁場を重畳させると, しばしばコイル径が小さくなったり, あるいは非常に扁平なコイルが得られる¹³⁾。

3 モルフォロジー^{14),15)}

代表的なカーボンコイルは DNA と同様な二重らせん構造をしているが, 反応条件により, 一重や多重らせん構造のもの, 緻密に巻いたコイルのコイル軸部分にチューブ状空洞があるもの (スプリング状コイル) や無

◎特集

いもの、単にねじれた形のもの（ツイスト状コイル）、ファイバーが円形のもの（円形コイル）や扁平のもの（扁平コイル）、同心円状に成長したものなど、さまざまな形態のコイルが得られる。図1-図8に、さまざまな形態のコイルの写真を示す。CMCは一般に、コイルを形成しているカーボンファイバーの断面は扁平（または細長い長方形）で、非常に規則的に一定のコイル径とコイルピッチで巻いた規則性扁平コイルである（図1）。ただし、成長初期にはファイバー断面が円形（または

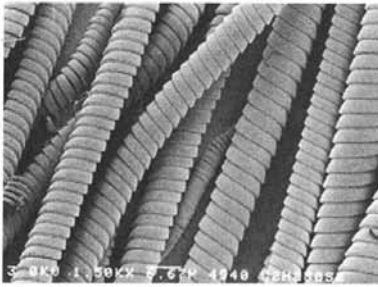


図1 代表的な規則性カーボンコイル（扁平コイル）

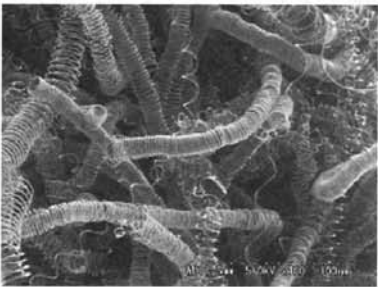


図2 規則性コイル（円形コイル）の破断面

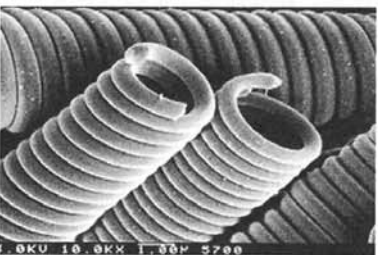


図3 大きなコイル径を持つ超弾力性コイル

楕円形)の円形コイルが成長し、それが次第に扁平コイルに変化する。一方、静磁場が発生するDCヒーターを用いると、成長後期にも扁平コイルにはならず、円形コイルが得られる（図2）。電磁場が発生しないガスヒーターを用いると、DCヒーターの場合と同様な円形

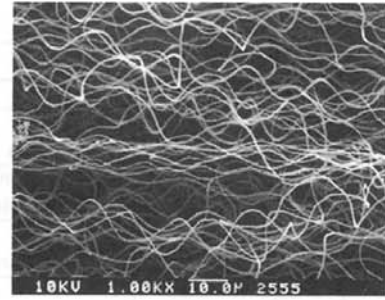


図4 大きなコイルピッチを持つコイル



図5 短く破断したコイル

コイルが得られる。反応条件を制御することにより、コイル径が大きく、コイル長さの5-10倍伸縮できる超弾力性コイルが得られる（図3）^{16),17)}。プラズマを重畳させるとコイルピッチの非常に大きなコイルが得られる（図4）。コイルは一般に非常に弾力性に富んでいるので、粉碎機で粉碎した際にも、コイルの長さは図5のよう短くなるが、ばらばらにはならずコイル形状は保たれている。鉄系触媒を用いるとしばしば図6のような形態のコイルが得られる。コイルは一般にDNAと同様な二重らせん構造をしているが、しばしば、二重らせんコイルに混じって、図7のような一重らせんのコイルも得



図6 特異的形狀のコイル

られる。触媒を調整することにより、100%シングルコイルのみを合成することもできる。図9は触媒粒から2本のシングルコイルが成長したものである。図10のような、途中でコイルに巻くのをやめてジグザグ状に成長する場合もある。



図7 シングルコイル



図8 同心円状コイル

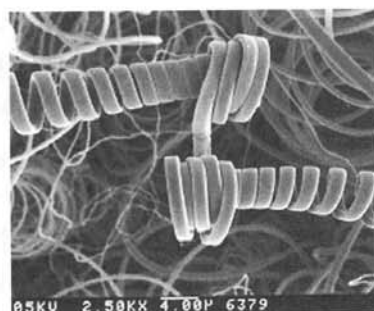


図9 触媒粒から両方向に成長したシングルコイル

一般的な CMC のコイル径は、 $1\sim 10\mu\text{m}$ 、コイルを形成しているカーボンファイバーの径は $0.1\sim 1\mu\text{m}$ 、コイル長さは $0.1\sim 10\text{mm}$ である。微細な触媒を用いると、コイル径が数百 nm で、ファイバーが捻れたような形のコイル（ツイスト状コイル）が得られる¹⁸⁾（図11）。カーボンコイルの表面は一般に非常に滑らかで、 $20\sim 50\text{nm}$ の微細な炭素粒子で覆われている。破断面が

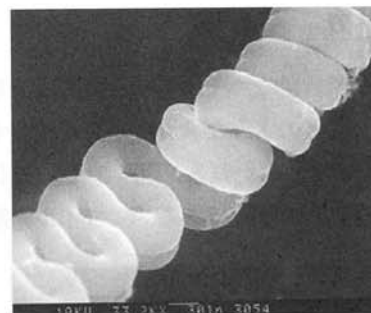


図10 コイル形状からジグザグ状に変化したコイル

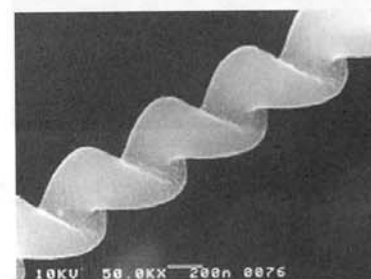


図11 ツイスト状ナノコイル

らはナノチューブのような中空状空洞は観察されず、微細な炭素粒子が中心部まで完全に詰まっている。

コイルは典型的なキラル体で、右手巻きと左手巻きがあるが、その比率はほぼ 1:1 であるコイルの巻き方向は、マイクロコイルの場合一本のコイル中では、左巻きあるいは右巻きのどちらかである。一方、Ni 超微粉末あるいはアルミナ微粉末上に担持させた Pt/Pd 触媒で得られるコイル径が小さなナノチューブでは、時々コイルの途中で巻き方向が反転する現象が観察される。代表的な例を図12に示す。巻き方向の反転メカニズムとして、コイル成長に伴う応力蓄積-緩和によるメカニズムが提案されている¹⁹⁾。

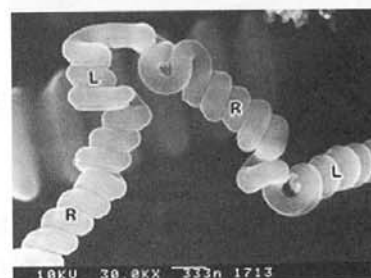


図12 巻き方向が途中で変化したナノコイル（Rは右手巻き，Lは左手まきを示す）

◎特集

4 成長メカニズム (10)・(20) - (22)

このような特異的なヘリカル/らせん構造をしたカーボンコイルは、どのようなメカニズムで成長するのだろうか、大変興味もたれる。図13-図15は成長初期のコイル先端部分の写真である。コイル先端部分の白

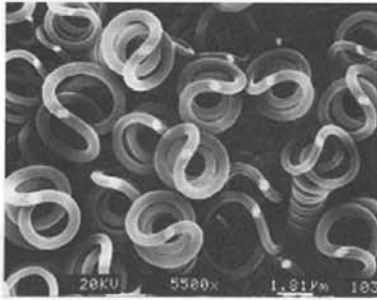


図13 成長初期のコイル先端 (上から見た状態)

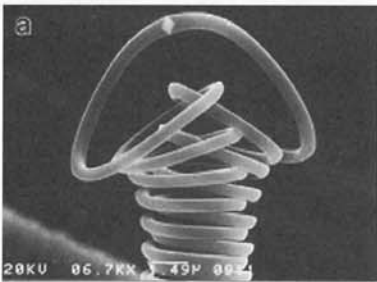


図14 コイルの先端部分 (先端中央部の白い部分は触媒粒)



図15 シングルコイルの先端部分 (先端中央部の白い部分は触媒粒)

い部分は触媒粒であり、この触媒粒を先端(成長点)として2本のファイバーが成長し、これらが互いに巻きつきながらコイルを形成する。図16に、コイルの成長メカニズムモデルを示す。触媒粒子から左右に成功した2本のファイバーの内の1本は、触媒の3つの結晶面

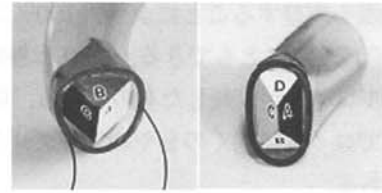


図16 コイルの成長メカニズムモデル (左図は円形コイル, 右図は扁平コイルに対するモデルで, A~Cは結晶面を示す)

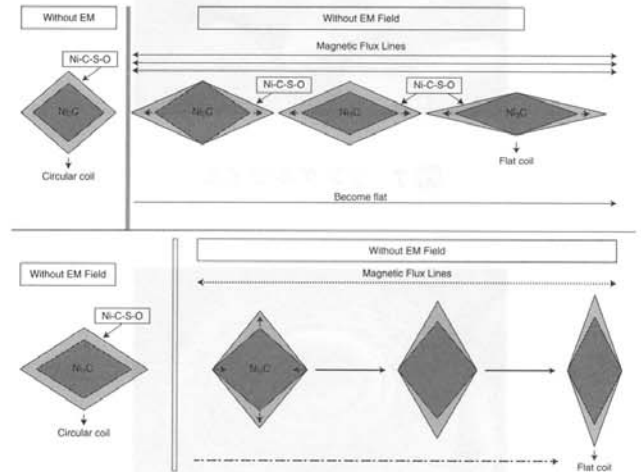


図17 Ni触媒を用いて得られるコイルファイバーの扁平化モデル (中心部はNi₃C単結晶相で、その周りにNi-C-S-O系擬似液相が存在する)

(A~C)から析出した炭素粒から構成されている。結晶面はそれぞれ原子配列が異なり、従って炭素析出に対する触媒活性も異なる。例えば触媒活性が、結晶面(A)の方が(C)より大きい場合、(A)面の方が(C)より沢山の炭素を析出するので、成長するファイバーは手前左手方向にカールする。(A)と(C)の触媒活性の差(異方性)がコイル径を決定する。異方性が大きいほどコイル径は小さくなる。異方性がゼロの場合には、コイル状に巻かずに直線状となる。コイルピッチは、(B)と(A)あるいは(C)との異方性の大きさにより決まる。写真11は扁平コイルの成長モデルを示す。この場合4つの結晶面が関与している。

ACヒーターを用いた場合強力な電磁場が発生しており、その影響でほとんどの場合扁平コイルになる。コイルの扁平化メカニズムのモデルを図17に示す²²⁾。触媒粒子は、Ni触媒の場合成長時にはNi₃C単結晶となっており、その表面には薄いNi-C-S-O系の疑似液

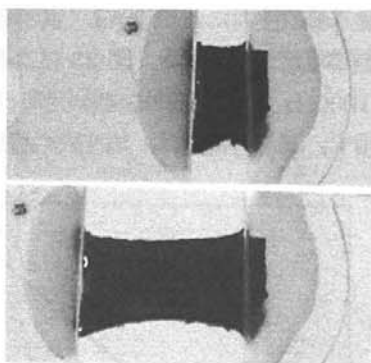


図 18 バルクコイルを左右に約 3 倍伸ばした状態

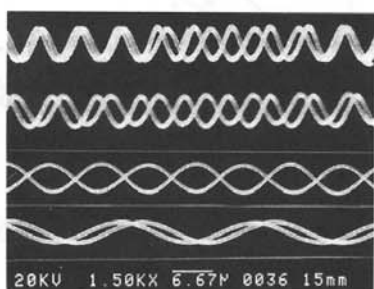


図 19 伸ばしたコイルの拡大写真

相層が形成されている。この相の磁気的特性は明らかではないが、もし常磁性の場合、磁力線方向に擬似液相層が力を受け、最初等方的な触媒粒が次第に扁平に変化する。一方、反磁性の場合には逆方向に力を受け、この場合にも触媒粒は扁平になる。ファイバーの形は触媒粒の形に依存するので、これらの扁平な触媒からは扁平なファイバーが成長し、従って、扁平コイルが成長するものと考えられる。

5 特性・応用

カーボンコイルの大きな特長の一つは、優れた弾力性である。図 18、図 19 にバルクコイル（基板に水平に切り出したコイル層）の伸び状態及び拡大 SEM 像を示す。3 倍以上伸びており、コイルによってはほぼ直線まで伸びている。As-grown のカーボンコイル (CMC) には、グラファイト構造の極短距離秩序は観察されるが、その方向は全くランダムであり、ほとんど非晶質である²³⁾。しかし、as-grown CMC を CO+CO₂、Ar 又は N₂ 雰囲気中、高温 (1500~3000 °C) で熱処理すると、結晶化 (グラファイト化) が進行し、グラファイ

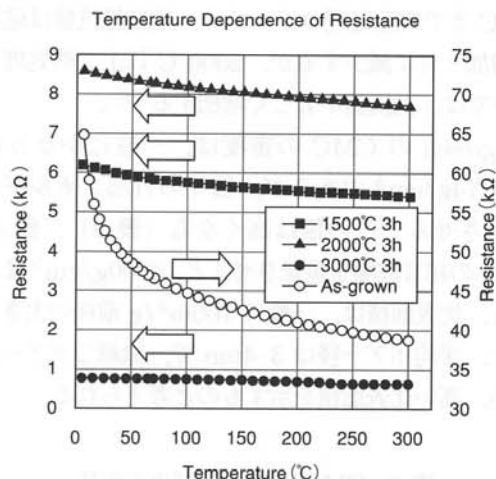


図 20 単コイルの電気抵抗の温度依存性

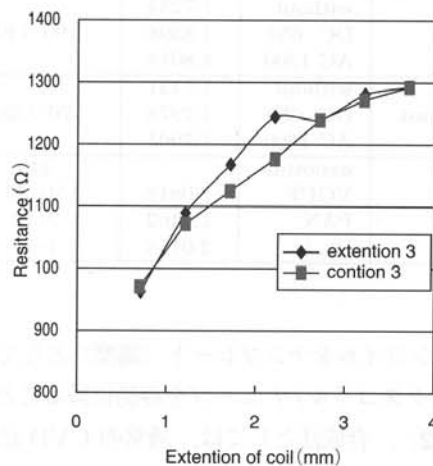


図 21 コイルを伸縮させた際の電気抵抗変化

ト面が、ファイバー軸に対して 30-40 度傾いた“ヘリングボーン” (ニシンの骨状) 状構造が形成される²⁴⁾。しかし、熱処理・グラファイト処理を行っても、コイル形態は完全に保持されている。

As-grown CMC の電気抵抗は、温度上昇と共に低下する半導体的特性を示し、一本のコイルでは、 10^{-2} ~ $10^{-4} \Omega \text{cm}$ であるが²⁵⁾、バルク (粉末) 状態では、バルク密度に依存して 10 ~ $10^{-1} \Omega \text{cm}$ である。CMC を高温で熱処理するとグラファイト化されるため、電気抵抗値は as-grown CMC より一桁小さくなる。又、その温度依存性は小さくなり、3000 °C 処理品では、0-300 °C の範囲で一定の抵抗値を示す (図 20)。コイルを伸ばすとひずみが大きくなるため電気抵抗値も増加する (図 21)。強静磁場下での電気抵抗は、as-grown および

◎特集

2000℃までの熱処理コイルでは、磁気抵抗値は磁場強度の増加と共に減少するが、2000℃以上で熱処理したコイルでは、抵抗値が著しく増加する²⁶⁾。

As-grownのCMCの密度は、一般にかなり低く1.72–1.74g/cm³であるが、種々の外部エネルギー場を重畳させるとこの値は高くなる(表2)。例えば、23KHzの超音波場を重畳させると、2.00g/cm³まで増加する。比表面積は、一般に100m²/g前後の大きな値を示す。平均ポア径は3–4nmで、微細なポアがあるため、高い比表面積を示すものと考えられる。

表2 CMCの密度及び比表面積

External EM Field	Bias Voltage (V)	Density (g/cm ³)	Specific Surface Area (m ² /g)
with	without	1.7234	100–140
	DC 650	1.8398	
	AC 1300	1.8018	
without	without	1.7431	70–130
	DC 650	1.7978	
	AC 1300	1.7901	
ref.	nanotube	2.0817	240
	VGCF	1.7402	20–30
	PAN	1.7402	2–10
	Pitch	2.0154	1–10

カーボンコイルをテンプレート(鋳型)として種々のセラミックスコイル/チューブを容易に得ることができる(図22)。合成法としては、通常のCVD法、気相

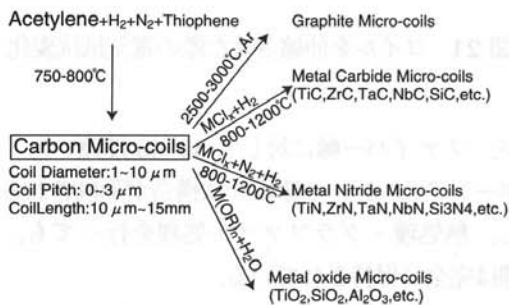


図22 コイルをテンプレート(鋳型)としたセラミックスコイル/チューブの合成

拡散処理法、ゾルゲル法など、さまざまな方法が適用できる。処理条件により、導電性や誘電性を持つ種々のセラミックス単体コイル/チューブあるいはCMCとの複合コイル/チューブが得られる。

カーボンコイルは、3D-ヘリカル/らせん構造を持っているので、外部から変動電磁場が照射されると、ファ

ラーの電磁誘導の法則により効率よく誘導起電力、したがって、誘導電流が発生する。図23に3種類のコイルについて1000Hzまでの変動電磁場を照射した時の誘導起電力を示す。誘導起電力は、周波数の増加と共に直

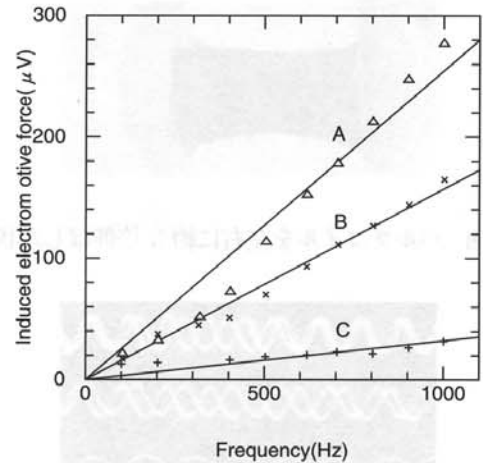


図23 単コイルの誘導起電力発生時の周波数依存性

線的に増加することがわかる²⁷⁾。コイルに電流が流れた際、その周波数と同じ周期でコイルは伸縮し、さらに位相変化に伴う伸縮挙動は、右巻きコイルと左巻きコイルでは正反対であることが見出された(図24)。最近、

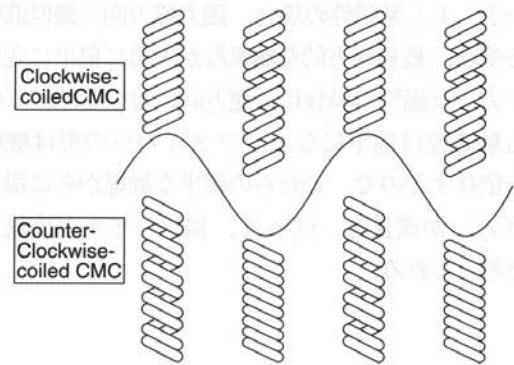


図24 単コイルの交流電場印加による伸縮状況のモデル

コイルに流れる微弱な(誘導)電流によりマイクロ磁場が発生することが電子線ホログラフィーを用いて確認された²⁸⁾。このようなマイクロ磁場は、特に生命体活動に大きな影響を及ぼすことが予想される。このようにカーボンコイルは電磁波と高度の相互作用をするので、電磁波吸収材^{29),30)}、エネルギー変換材、遠隔発熱材³¹⁾、マイクロアンテナ³²⁾、アクチュエータへの応用が期待される。さらに、微生物・細胞活性化剤³³⁾、あるいは細菌撲滅・がん治療剤³⁴⁾、水素吸蔵材³⁵⁾、電

子線エミッタ³⁶⁾など、幅広い応用が検討されている。

[参考文献]

- 1) V. R. Davis, R. J. Slawson and G. R. Rigby, *Nature*, **171**, 756 (1953).
- 2) S. Motojima, M. Kawaguchi, K. Nozaki, and H. Iwanaga, *Appl. Phys. Lett.*, **56**, 321-323 (1990).
- 3) S. Motojima, Y. Hishikawa and H. Iwanaga, *Resent. Res. Develop. Mater. Sci.*, **3**, 633-662 (2002).
- 4) S. Motojima and X. Chen, *Encyclopedia for Nanosci. and Nanotechnol.*, vol.6, American Science Publisher (2004), pp. 775-794.
- 5) W. In-Hwang, X. Chen, M. Kohda and S. Motojima, *Mater. Technol.*, **18**, 263-270 (2000).
- 6) X. Chen, W. In Hwang, S. Motojima, *Mater. Technol.*, **18**, 229-237 (2000).
- 7) H. Takikawa, M. Yatsuki, R. Miyano, M. Nagayama, T. Sakakibara, S. Itoh and Y. Ando, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39**, 5177-5179 (2000).
- 8) W. In-Hwang, X. Chen, T. Kuzuya, K. Kawabe and S. Motojima, *Carbon*, **38**, 565-571 (2000).
- 9) C. Kuzuya, M. Kohda, Y. Hishikawa and S. Motojima, *Carbon*, **40**, 1991-2001 (2002).
- 10) C. Kuzuya, S. Motojima, M. Kohda and Y. Hishikawa, *Mater. Technol.*, **20**, 3-9 (2002).
- 11) S. Motojima, C. Kuzuya, Y. Hishikawa and S. Shimada, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn*, **27**, 109-112 (2002).
- 12) C. Kuzuya, Y. Hayashi and S. Motojima, *Carbon*, **40**, 1071-1077 (2002).
- 13) Y. Hishikawa, C. Kuzuya, S. Hirako, W. In-Hwang, and S. Motojima, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn*, **27**, 39-42 (2002).
- 14) C. Chen and S. Motojima, *Carbon*, **37**, 1817-1823 (1999).
- 15) X. Chen and S. Motojima, *J. Mater. Sci.*, **34**, 5519-5524 (1999).
- 16) X. Chen, S. Motojima and H. Iwanaga, *J. Cryst. Growth*, 237-239, 1931-1936 (2002).
- 17) X. Chen, S. Motojima, W. In-Hwang, M. Kohda, Y. Hishikawa and H. Iwanaga, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn*, **25**, 565-568 (2000).
- 18) C. Kuzuya, W. In-Hwang, S. Hirako, Y. Hishikawa and S. Motojima, *Chem. Vapor Deposition*, **8**, 57-62 (2002).
- 19) S. Yang, X. Chen and S. Motojima, *Diamond & Related Mater.*, **13**, 85-92 (2004).
- 20) S. Motojima and X. Chen, *J. Appl. Phys.*, **85**, 3919-3921 (1999).
- 21) X. Chen, T. Saito, M. Kusunoki, and S. Motojima, *J. Mater. Res.*, **14**, 4329-4336 (1999).
- 22) X. Chen, S. Yang, and S. Motojima, *Mater. Lett.*, **57**, 48-54 (2002).
- 23) 橋新 剛, 岩永 浩, 元島 栖二, *Mater. Technol.*, **19**, 293-298 (2001).
- 24) X. Chen, W. In-Hwang, S. Shimada, M. Fujii, H. Iwanaga, and S. Motojima, *J. Mater. Res.*, **15**, 808-814 (2000).
- 25) K. Kaneto, M. Tsuruta and S. Motojima, *Synthetic Met.*, **103**, 2578-2579 (1999).
- 26) M. Fijii, M. Matsui, S. Motojima, and Y. Hishikawa, *J. Cryst. Growth*, 237-239, 1937-1941 (2002).
- 27) Y. Kato, N. Adachi, T. Okuda, T. Yoshida, S. Motojima and T. Tsuda, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42**, 5035-5037 (2003).
- 28) K. Yamamoto, M. Kusunoki and T. Hirayama, (unpublished data).
- 29) S. Motojima, Y. Noda, S. Hoshiya, and Y. Hishikawa, *J. Appl. Phys.*, **94**, 2325-2330 (2003).
- 30) S. Motojima, S. Hoshiya and Y. Hishikawa, *Carbon*, **41**, 2658-2660 (2003).
- 31) 葛谷知洋, 第12回 CMC 研究会予稿集 (2003).
- 32) 菱川幸雄, 第12回 CMC 研究会予稿集 (2003).
- 33) 小川雅久, *Fragrance J.*, 2004-1, 58-62 (2004).
- 34) 幸村定昭, 第14回 CMC 研究会予稿集 (2004).
- 35) 古谷吉男, 第12回 CMC 研究会予稿集 (2003).
- 36) L. Pan, T. Hayashida, M. Zhang, and Y. Nakayama, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40**, L235-L237 (2001).