

カーボンマイクロコイル (CMC) の合成, 物性及び応用

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

元島 栖二, 陳 秀琴

Seiji Motojima, Xiuqin Chen

Carbon microcoil (CMC) is a vapor grown carbon fiber, and has a special 3D - herical/spiral structure with a coil diameter of micron orders. The CMC is a novel functional material with many applications. In this review, the preparation process, morphology, microstructure, growth mechanism, properties and applications of the CMC are described.

Keywords : Vapor grown carbon fiber, Carbon microcoil, Electromagnetic wave absorber, Tactile sensor

1. はじめに

カーボンマイクロコイル (以下, "CMC" と略す) は, アセチレンなどの炭化水素ガスを金属触媒存在下で, 接触 (触媒活性化) 熱分解することにより得られる一種の気相成長炭素繊維 (VGCF) である。CMC は, コイル径がミクロンオーダーの3次元のヘリカル/らせん構造という特異的構造を持っている。このようなマイクロコイル形状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

Natureに報告されたが, 1990年に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, ナノテクを支える新規機能性材料として非常に注目されるようになった。本講では, CMCの合成法, モルフォロジー, 成長機構, 及び基本物性・特性および応用例について紹介する。なお, 詳細については, 著者らによる最近のレビュー^{1~6)}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。

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ている。メタン, プロパン, ベンゼンなど各種炭化水素類, あるいは, 一酸化炭素などを用いても得られるが, コイル収量はアセチレンの場合に比べて非常に少ない。最適反応温度は, 触媒の種類及びコイル形態により異なるが, 一般に700-800℃の範囲である。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ため, コイル収率が低いものと考えられる。コイル成長に最も重要な化学種は CH_3 であり, 触媒近傍でこの化学種の濃度が高いほどコイル収量も高い。

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

2005年4月26日受付

岐阜大学工学部応用化学科

(〒501-1193 岐阜市柳戸1-1) TEL 058-293-2621

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering,
Gifu University

(Gifu 501-1193, Japan)

<著者紹介>



元島 栖二 (もとじませいじ, Seiji Motojima) 1967年名古屋工業大学大学院工学研究科修士課程修了, 1967年東亜合成化学工業(株), 1971年岐阜大学工学部合成化学科助手, 助教授を経て, 現在応用化学科教授。CVD法によるセラミックス単結晶・カーボンマイクロコイル (CMC) の合成と評価研究を行う。1999年CMC実用化のため, 全国8大学教育の共同出資による大学発ベンチャー「シーエムシー技術開発(株)」を設立。



陳 秀琴 (チン シュウキン, Xiuqin Chen) 1987年中国廈門大学化学部修士課程修了, 2000年華僑大学材料科学与工程学院教授, 2001年岐阜大学客員研究員, 2002年JSPS特別研究員, 2005年岐阜大学特別研究員。元島研究室でカーボンマイクロコイルに関する研究に従事。工学博士。

の純金属, 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, NbO_x などの金属酸化物, 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。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。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: 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, その最適添加量は 0.6-0.9mol % である。この範囲から少しでもはずれるとコイル収量は急激に低下, あるいは全くできない。

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, この場合ヒーター近傍には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, 通常電気ヒーター (AC) を用いる熱 CVD 法その他, さまざまな活性化法が試みられている。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, AC バイアスを重畳させた場合, コイル収率は 1.5-2 倍増加する。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。

3. モルフォロジー

Fig. 1 に代表的な CMC の SEM 写真を示す。CMC は一般に DNA と同様な二重らせん構造をしており, 非常に規則的に一定のコイル径で巻き, コイル軸部分にチューブ状空洞がある (チューブ状コイル)。反応条件によっては, 一重や多重らせん構造のもの, 単に

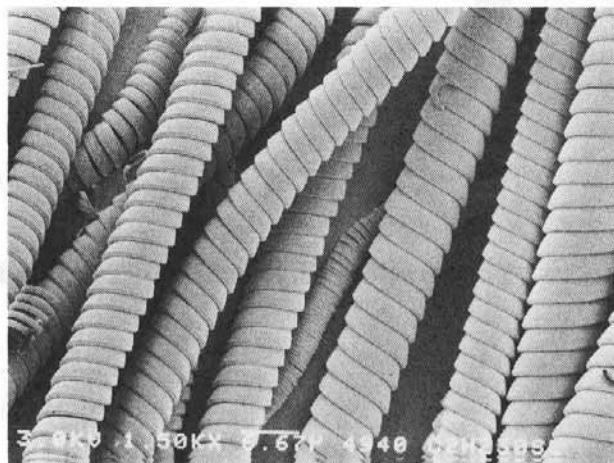


Fig. 1 Representative carbon microcoils

ねじれた形のもの (ツイスト状コイル), ファイバー断面が円形のもの (円形コイル) や扁平のもの (扁平コイル), ファイバーが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。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。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 Fig. 2 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。触媒を調整, 及び, 反応条件の制御により, 100% シングルコイルのみを合成することもできる。一般的な CMC のコイル径は, 1~10 μm, コイルを形成しているカーボンファイバーの径は 0.1~1 μm, コイル長さは 0.1~10mm である。微細な触媒を用いると, コイル径が数百 nm で, ファイバーがねじれたような形のコイル (ツイスト状コイル) が得られる (Fig. 3)。カーボンコイルの表面は一般に非常に滑らかで, 20-50nm の微細な炭素粒子で覆われている。破断面からはナノチューブのような中空状空洞は観察

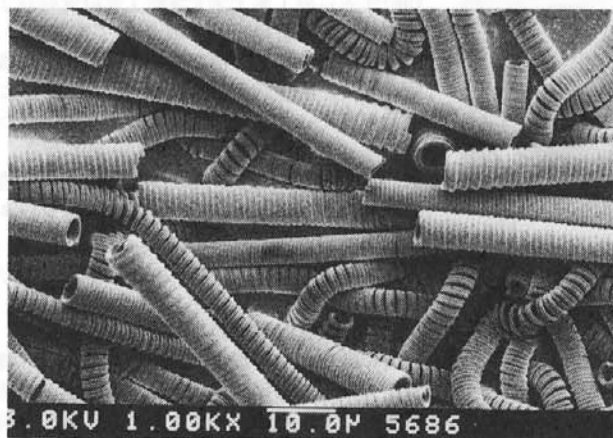


Fig. 2 Ruptured carbon microcoils

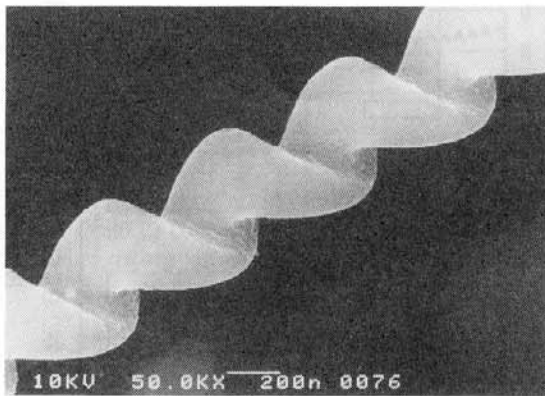


Fig. 3 Twisted carbon nanocoil

されず、中心部分まで微細な炭素粒子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、1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。巻き方向の反転メカニズムとして、コイル成長に伴う内部応力の蓄積-緩和によるメカニズムが提案されている。

4. 成長メカニズム

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であろうか、大変興味もたれる。Figs. 4, 5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

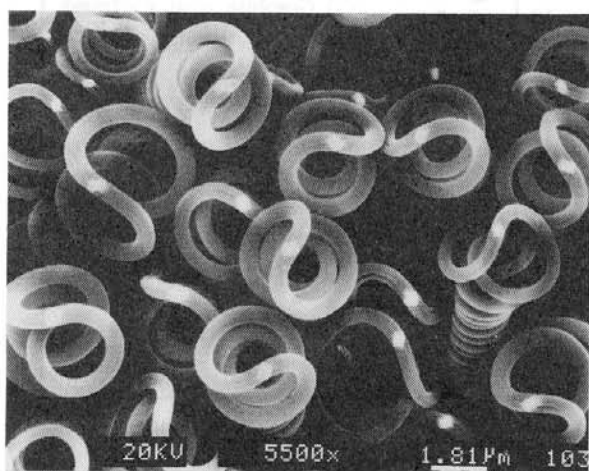


Fig. 4 Initial growth tips of carbon microcoils (White parts of coil tips are catalyst grains.)

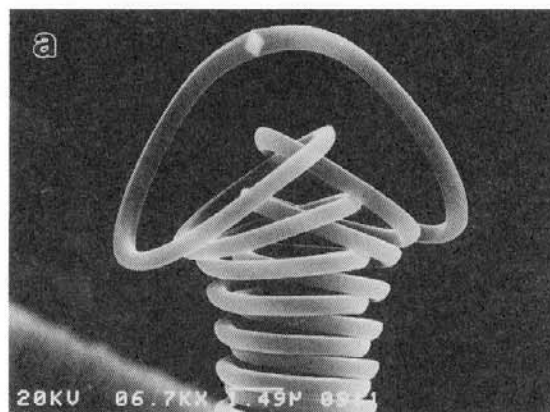


Fig. 5 Growth tip of a carbon microcoil (White part of a coil tip is a catalyst grain.)

分の白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。Fig. 6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長した2本のファイバーの内の1本は、触媒の三つの結晶面(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

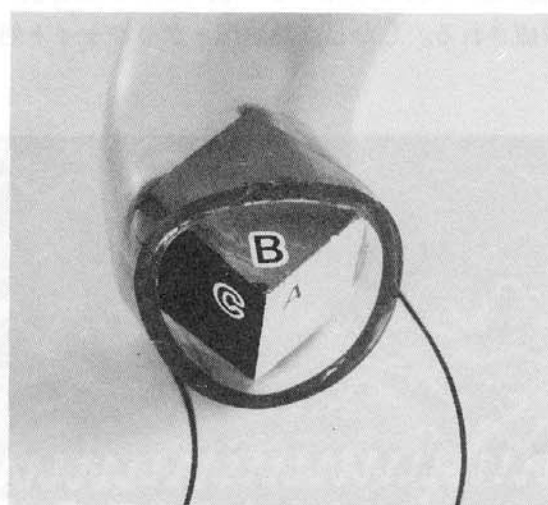


Fig. 6 A model of growth mechanism of a carbon microcoil (A, B and C indicate different crystal faces.)

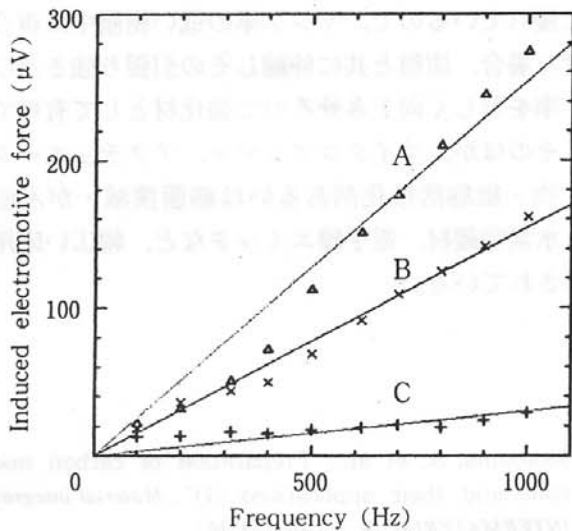


Fig. 11 Dependence of inductive motive force of a carbon microcoil on applied frequency A, B, C indicates different coils

である (Fig. 10)。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℃ 処理品では、0-300℃ の範囲で一定の抵抗値を示す (Fig. 9)。CMC を伸ばすと内部ひずみが大きくなるため、電気抵抗値も増加するものと考えられる。強静磁場下での電気抵抗は、as-grown および 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 CMC では、抵抗値が著しく増加する。

Fig. 11 に、3 種類の単コイルを交番磁場中に入れたときの誘導起電力の発生を示す。周波数に比例した起電力の発生が認められる。すなわち、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デ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。最近、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。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。

6. セラミックスマイクロコイル/チューブの合成

CMC をテンプレート (鋳型) として、種々のセラミックコイル/チューブを容易に得ることができる。合成法としては、通常の CVD 法、気相拡散処理法、ゾルゲル法など、さまざまな方法が適用できる。Fig. 12 に、CMC から各種のセラミックコイル/チューブへの変性プロセスを示す。処理条件により、導

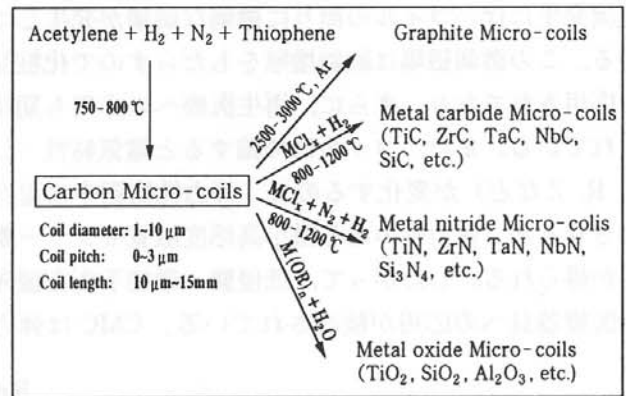


Fig. 12 Preparation process of ceramic microcoils/microtubes

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。Fig. 13 は、CMC 上に CVD 法により TiO₂ 膜をコーティング後、中心部の CMC を空気酸化除去して得られたマイクロチューブ状 TiO₂ コイルである。

7. CMC の応用例

CMC は、純粋な炭素のみからできており、適度な導電性とコイル径がマイクロオーダーの特異的 3D-ヘリカル/らせん構造をしている。したがって、電磁波と高度の相互作用が可能であり、特に、マイクロ波～ミリ波領域の電磁波を効率よく吸収し、熱エネルギーに変換できる。例えば、CMC を 1wt% 添加した PMMA 二層電磁波吸収材では、50-110GHz の幅広い帯域で 99% 以上の電磁波を吸収するので、マイクロ波電磁波吸収材として実用化されている。また、高い出力のマイクロ波照射では、電磁波吸収に伴う発熱は非常に大きく、したがって、マイクロ波加熱用遠隔発熱材としての応用も検討されている。一方、微弱な電波を照射すると微弱な誘導電流が発生し、この誘導

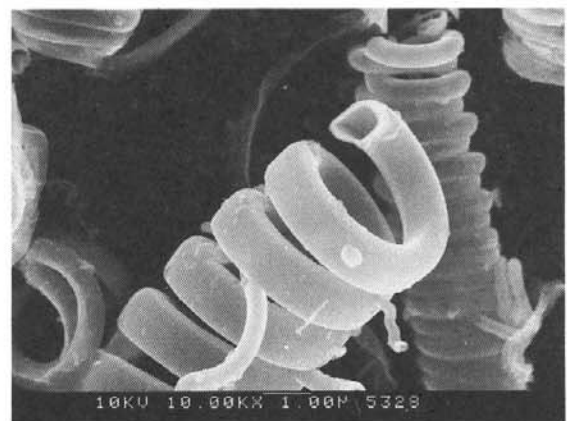


Fig. 13 Coiled TiO₂ microtube

電流発生に伴いコイルの周りに微弱な磁場が発生している。この微弱磁場は細胞増殖をもたらすので化粧品へ応用されており、さらに、再生医療への応用も期待されている。また、コイルは伸縮すると電気特性 (L, C, R, Z など) が変化するので、弾力性樹脂中に複合化させると、弾力性のある微小高感度触覚センサー素子が得られる。したがって、低侵襲・微細手術支援先端医療器具への応用が検討されている。CMC は弾力

性に優れているので、ヤング率の低い樹脂中に複合化させた場合、樹脂と共に伸縮しその引張り強さ及びヤング率を著しく向上させるので強化材として有用である。そのほか、マイクロアンテナ、アクチュエータ、微生物・細胞活性化剤あるいは細菌撲滅・がん治療剤、水素吸蔵材、電子線エミッタなど、幅広い応用が検討されている。

References

- 1) Motojima, S., Y. Hishikawa and H. Iwanaga, "Vapor phase preparation and some properties of carbon micro-coils/ nano-coils", *Resent. Res. Develop. Mater. Sci.*, **3**, 633-662 (2002)
- 2) Motojima, S. and X. Chen: "Nanohelical/spiral materials", *Encyclopedia for Nanosci. and Nanotechnol.*, (Am Sci. Pub.), Vol. **6**, pp. 775-794 (2005)
- 3) Motojima, S., et al.: "Helical/spiral substance/materials and their applications (I)", *Material integration INTERMATERIAL*, **7**, 1-44 (2004)
- 4) Motojima, S., et al.: "Preparation of carbon micro-coils and their applications (I)", *Material integration INTERMATERIAL*, **8**, 1-46 (2004)
- 5) Motojima, S.: "Preparation of carbon microcoils and their applications (II)", *Oyo Buturi*, **73**, 1324-1327 (2004)
- 6) Motojima, S. and K. Kawabe: "Ultrahigh-sensitive micro-tactile sensors of carbon microcoils (CMC)", *CERAMICS JAPAN*, **40**, 111-114 (2005)

