

## カーボンマイクロコイル(CMC)に見る自己組織化現象

Self Organization of Carbon Microcoils (CMC)

元 島 栖 二・陳 秀 琴

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)であるが、コイル径がミクロンオーダーの3D-ヘリカル/らせん構造で非晶質という特異的な構造を持っており、その成長メカニズムは、VGCFやナノチューブとは著しく異なる。

微量のイオウを含むアセチレンを700-800℃で、Niなどの金属触媒存在下で熱分解すると、最初、触媒粒(図1、矢印)から互いに反対方向に成長した2本のVGCFが、次第にカーリングし、これが互いに絡み合いながら同じ方向にくるくる巻いて、二重ラセン状に成長してCMCが得られる。反応温度が700℃以下あるいは850℃以上では、直線状のVGCFのみが得られる。また、イオウの添加量が低すぎたり、あるいは過剰条件でもCMCは得られない。Ni触媒で得られるCMCはほとんどがDNAと同様の二重ラセン構造(図2)をしているが、Fe系、Fe-Ni-Co系、Pt/Pd系などの触媒を用いるとタンパク質と同様の一重ラセン構造のCMCが得られる。また、Ni触媒を用いた場合でも、図3のように、触媒粒から反対方向に伸びたコイルが互いに巻き合わないと一重コイルとして成長する。さらに、反応管の構造やCMCの成長サイトの位置や大きさも、析出物の形態や大きさに著しい影響を及ぼす。すなわち、反応管の幾何学、原料ガス組成・流量、反応温度、触媒の種類など、多くの反応パラメーターを厳密にコントロールすることにより、目的とする形態と大きさのCMCを再現性良く合成することができる。

CMCの先端には常に触媒粒(0.05-0.5 $\mu\text{m}$ )があり、これが約60rpmの速度で回転しながら自発的にコイル形状を作っている。触媒の回転、したがってコイル形成の駆動力は、アセチレンの気相分解、触媒表面での吸着・反応・拡散、触媒固体内拡散・分解などに対する触媒活性の異方性であると考えられる。すなわち、触媒粒の芯部分は単結晶

であるが、その結晶表面には触媒金属-C-S-Oの4成分組成の半液状(液晶状)の薄膜が存在し、その組成比・厚さは各結晶面により異なり、これが触媒活性の異方性となっている。図4に触媒モデルを示す。ファイバー径は触媒粒の大きさで決まり、小さければ細いファイバーが得られる。また、触媒の形状が立方体的であれば円形状、扁平であれば扁平な断面を持つファイバーが成長する。また、触媒活性がA>Cであれば、成長したファイバーは矢印方向にカーリングしてコイルを形成する。一方、コイル径はAとCの触

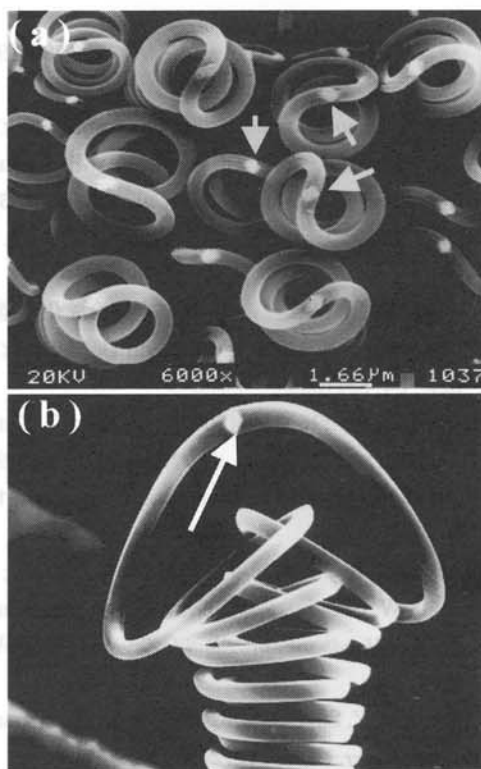


図1 成長初期のCMC(矢印は触媒粒を示す)



SEIJI MOTOJIMA  
岐阜大学工学部 教授 工博  
〒501-1193 岐阜市柳戸1-1  
岐阜大学工学部 応用化学科  
Tel: 058-293-2621 Fax: 058-293-5012  
E-mail: motojima@apchem.gifu-u.ac.jp  
〈専門〉無機合成化学  
〈趣味〉釣り



XIUQIN CHEN  
岐阜大学工学部 特別研究員 博士(工学)  
〒501-1193 岐阜市柳戸1-1  
岐阜大学工学部 応用化学科  
Tel: 058-293-2621 Fax: 058-293-5012

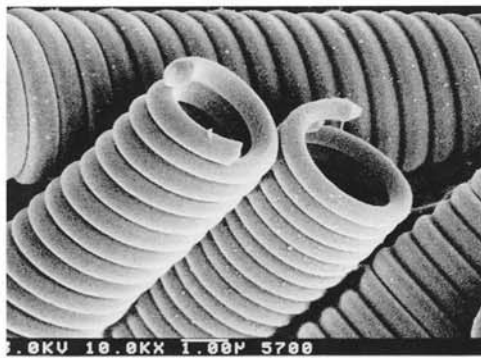


図2 代表的な二重巻き CMC

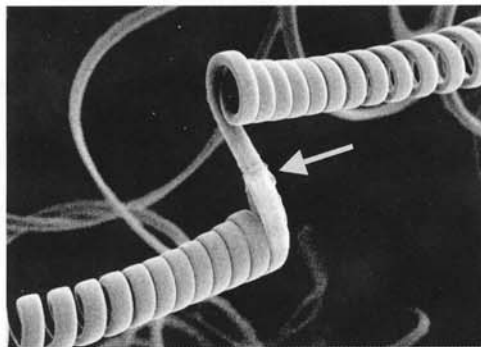


図3 触媒粒から反対方向に成長した一重巻き CMC

媒活性の差で決まり、差が大きければコイル径は小さく、差がゼロであればコイル状には巻かずに直線状ファイバーが得られる。また、コイルピッチは、A及びC面の触媒活性とB面の触媒活性との差で決まり、差が大きければコイルピッチは大きくなる。B面の活性がほとんどない場合には、図5のような同心円状 CMC が得られる。このように、コイルの形状・大きさは触媒の形と大きさ、及び結晶面A~C面の触媒活性の差により支配され、これらは反応条件を制御することにより任意に制御が可能である。すなわち、CMCは、反応条件を制御することにより、任意の形状・大きさのものが再現性良く、自己組織的に得られることがわかる。このようなアセチレンの分解によるコイル状ファイバーの成長は、触媒表面での自己組織化の特異例でもある。

CMCは、最近、マイクロ波吸収材、遠隔高温発熱材、生物活性化材、触覚センサー、機能的繊維材料などとして非常に注目され、実用化も始まっている。CMCの詳細な合成法、特性、応用などは、最近のレビュー<sup>1-2)</sup>および特集「ヘリカル/らせん構造物質・材料とその応用」<sup>3)</sup>を参照されたい。

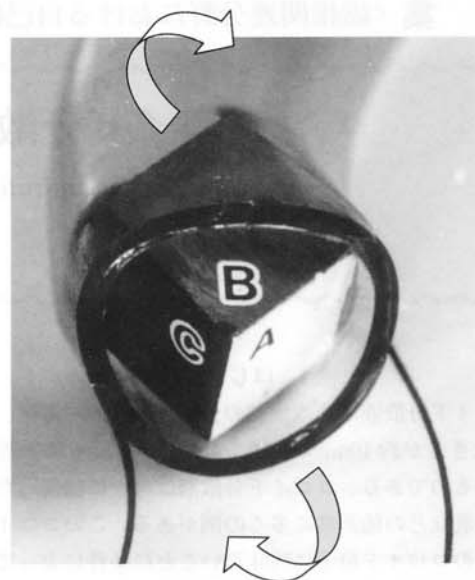


図4 触媒粒モデル

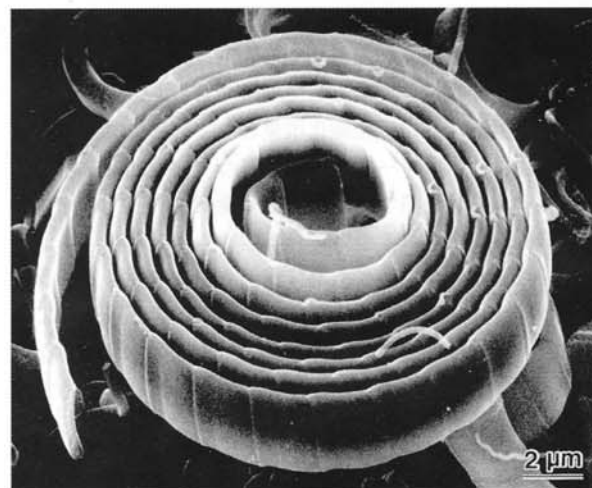


図5 同心円状に巻いた CMC

#### 文 献

- 1) S. Motojima, et al., *Recent Develop. Mater. Sci.*, **3**, 633 (2002).
- 2) S. Motojima and X. Chen, *Encyclopedia for Nanosci. & Nanotech.*, **6**, 775 (2004).
- 3) 特集 ナノヘリカル・らせん構造物質・材料、マテリアルインテグレーション **17** (2004).