



論 叢

コスモ・ミメティックなカーボンマイクロコイル (ヘリカル/らせん構造物質)の創製

元島 栖二 (D40)

1) 森羅万象の基本構造：

3D-ヘリカル/らせん構造……

渦巻き銀河をはじめ、地球上の大気や海洋、現在のIT(情報技術)の担い手である電磁波、あるいは、われわれ生命体の根源であるDNA(遺伝子)やたんぱく質など、この世のすべての存在、現象、運動は、大渦巻き、3D-ヘリカル/らせん構造を基本構造としている。すなわち3D-ヘリカル/らせん構造は森羅万象の基本構造である。もし、DNAが二重らせん構造をとらなければ、又、たんぱく質が α -ヘリックス(右手巻き一重らせん)構造をとらなければ、我々生命体は存在し得ない。このように、3D-ヘリカル/らせん構造は、究極の高度機能を発現しているが、いったい誰がこのような高度構造を造りだしたのであろうか。

2) 新材料創製概念：

コスモ・ミメティック……

生命体・自然の作り出す絶妙な高度構造や機能を真似し、学び、手本とし、これを新材料創製に生かす概念は、バイオ・ミメティックと言われ、最近非常に注目されている。しかし、生命体は森羅万象の基本構造である3D-ヘリカル/らせん構造の枠組みの中で生かされている。この基本構造に学び、手本として新材料創製に生かす概念は、バイオ・ミメティックな概念よりはるかにスケールが大きく、筆者らは、これをコスモ・ミメティックと名付けた。これは、アメリカの物理学会でも認められている新しい材料創製概念である¹⁾。コスモ・ミメティックなヘリカル/ら

せん構造材料としては、その特徴的な構造と種々の電磁波や波動との高度の相互作用を可能とするため、ミクロンからナノオーダーの大きさである必要がある。そのような新材料として、筆者らは、1989年に世界ではじめてマイクロコイル状窒化ケイ素ファイバーを発見し、また1990年にはカーボンマイクロコイルを気相合成することに成功した。

3) カーボンマイクロコイル^{2, 3)}

カーボンマイクロコイルは、CVD法より合成される一種の気相成長炭素繊維(VGCF)であるが、その合成法、形態、応用は、VGCFと全く異なる。

(a) 合成法：カーボンマイクロコイルの合成法の基本は、至って簡単である。すなわち、微量のイオウ不純物を含むアセチレンを、金属触媒存在下、750-800℃で熱分解することにより簡単に合成できる。ただし、多くのノウハウが必要である。触媒としては、Ni, Ta,

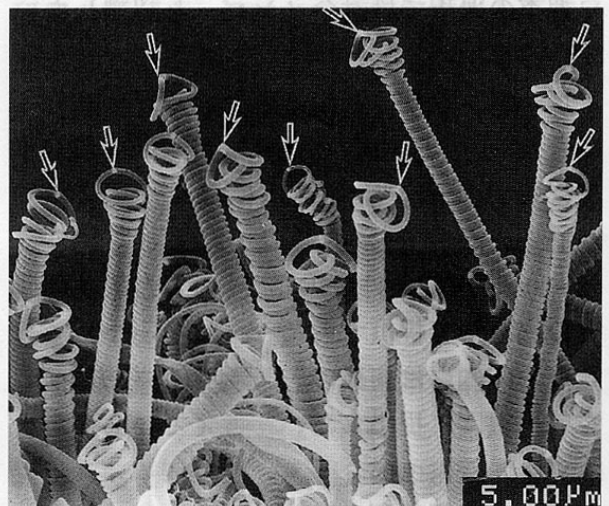


写真1. 基板上に成長したカーボンコイルの先端部分(矢印はNi触媒粒を示す)

Nb等、多くの金属、金属炭化物、金属酸化物、金属硫化物等が利用できが、実用上は、Niが最も便利である。電磁場、磁場、バイアス電場、あるいは超音波照射下で反応を行うと、コイル収量が増加する。

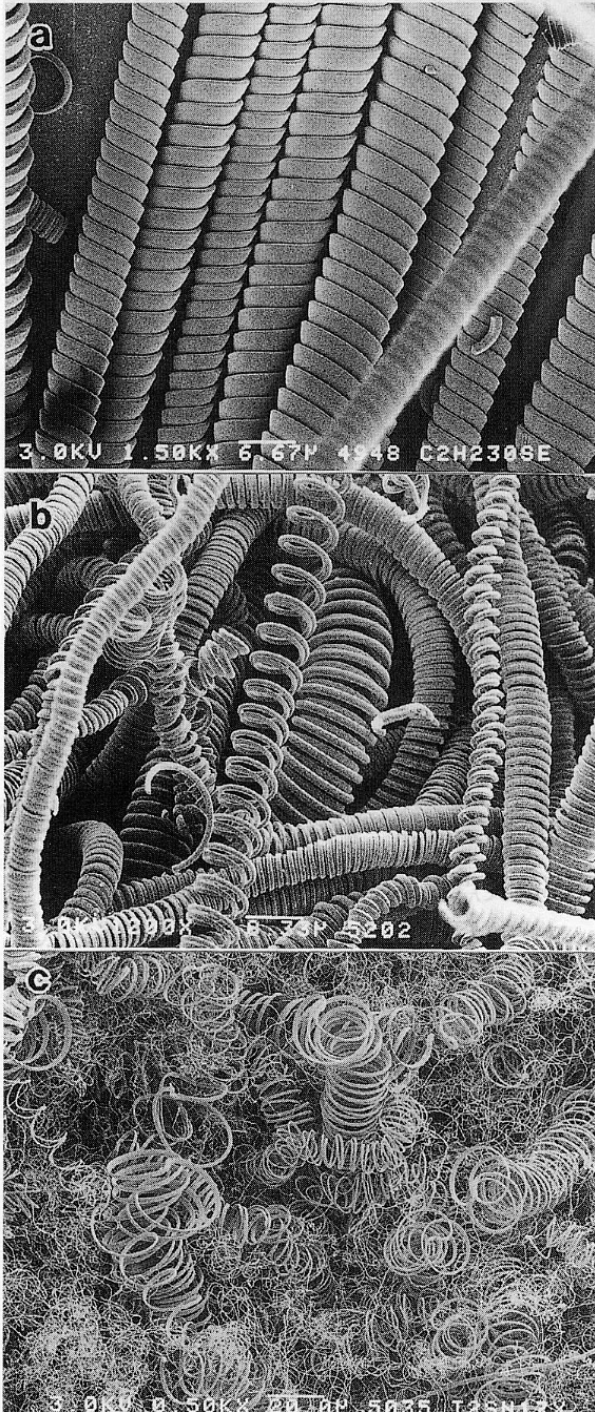


写真2. 様々な形態のカーボンコイル
(a) 規則性コイル、(b、c) 不規則性コイル

(b) モルフォロジー：カーボンマイクロコイルは、写真1に示したように、触媒を塗布したグラファイト基板上から、原料ガス導入方向に向かってほぼ垂直に成長する。コイル先端には、必ず、用いた触媒粒子(矢印)が観察され、これが成長点となり、これが1秒間に約1回転し、コイル形態を作りながら成長する。一般に、コイル径は1~10 μ m、コイルを構成しているカーボンファイバーの径は0.1-1 μ m、コイル長さは0.1~10mmで、DNAと同様な二重らせん構造をしている。コイルの大きさやモルフォロジーは、反応条件、触媒の種類、外部エネルギー場の照射などに

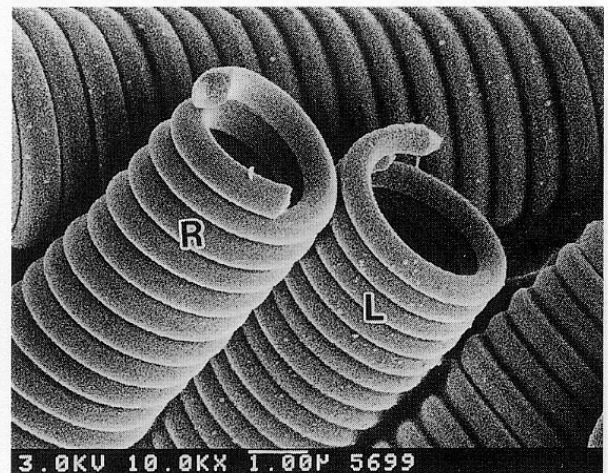


写真3. 規則性(円形)コイル
(ファイバー断面が円形/楕円形)
(R) 右手巻きコイル、(L) 左手巻きコイル

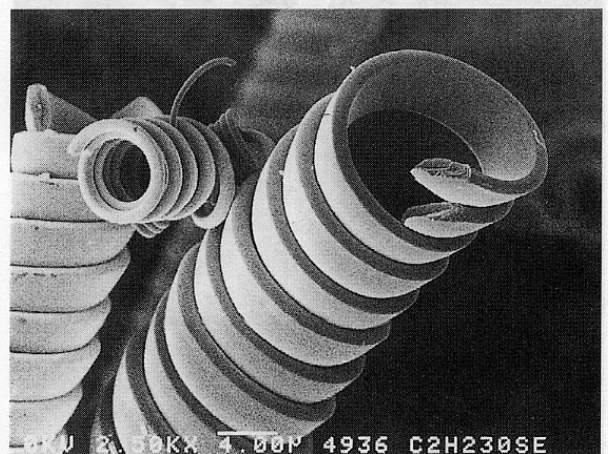


写真4. 規則性(偏平)コイル (ファイバー断面が偏平)

より、非常に影響を受ける。写真2に、種々の形態のカーボンコイルを示す。最大のコイル収量が得られる最適合成条件下では、写真2(a)のような、非常に規則的に、一定のコイル径とコイルピッチで巻き、コイルギャップはほとんどゼロの、真っ直ぐな長いコイルが得られる。最適合成条件をはずれると、コイル収量が減少すると共に、コイル形態、コイル径、コイルピッチは不規則になる。様々な形態のカーボンコイルを写真2(b, c)に示す。コイル形態が不規則になるほど、コイル径およびコイルピッチは大きくなる。写真3に非常に規則的に巻いたコイルを示す。コイルは典型的なキラル体で、左側のコイル

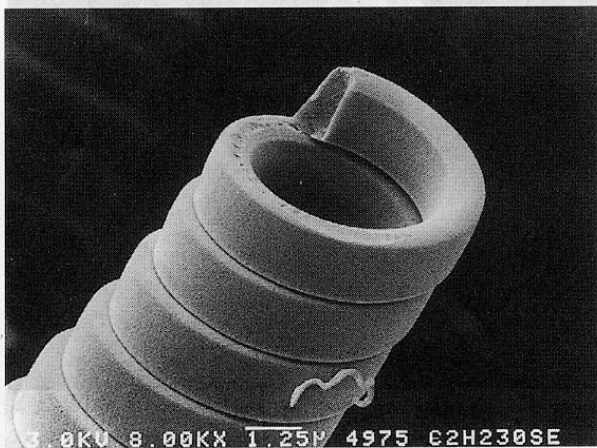


写真5. シングルコイル

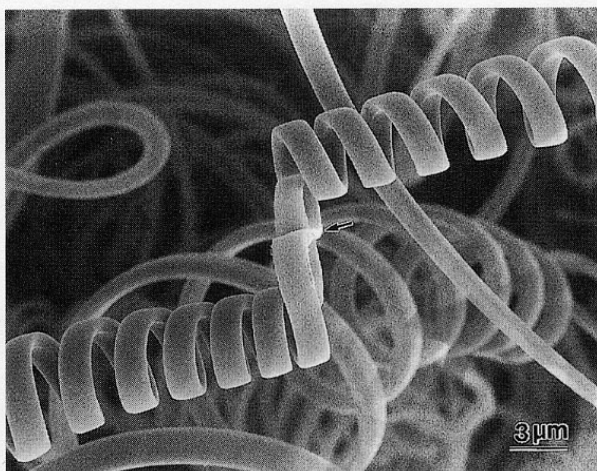


写真6. 触媒粒(矢印)から両方向に成長した2本のシングルコイル

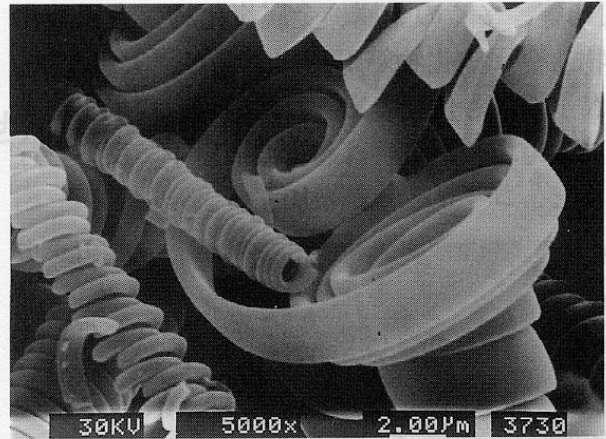


写真7. 同心円的に巻いた扁平コイル
(J. Master. Sci., 30(20)(1995)表紙写真に採用)

(R)は右手巻き、右側のコイル(L)は左手巻き二重らせん構造をしている。その比率は、ほぼ1:1である。規則的に巻いたコイルのほとんどは、写真4に示したように、断面が扁平なファイバーから構成されている(扁平コイル)。しかし、時々、写真5のような単コイルの成長も観察される。通常1個の触媒粒から2本のカーボンファイバーが成長し、これが互いに巻き合いながらコイル形態を作って成長する。しかし、時々、写真6のように、別々に成長して単コイルとなる場合がある。ここで、矢印部分に触媒があり、これが成長点である。

ファイバー断面が扁平あるいはリボン状のファイバーの場合、図4に示したように一軸方向にコイル成長するばかりでなく、その途中から写真7に示したように同心円的に巻く場合がある。写真8は3000℃で熱処理したカーボンコイルの中に見出されたもので、リボン状のカーボンファイバーが非常に規則正しく同心円状に巻いた興味ある形態をしている。コイルの外形は約13µmで、通常の炭素繊維より若干大きい。

(c) 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

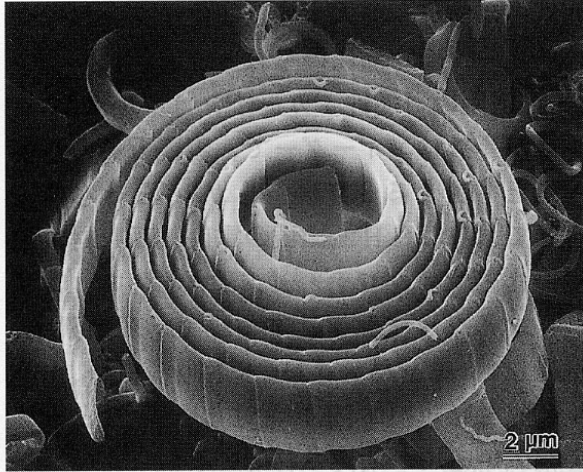


写真8. 同心円的に成長したグラファイトコイル
(平成12年度日本セラミックス協会、
顕微鏡写真展「金賞」)

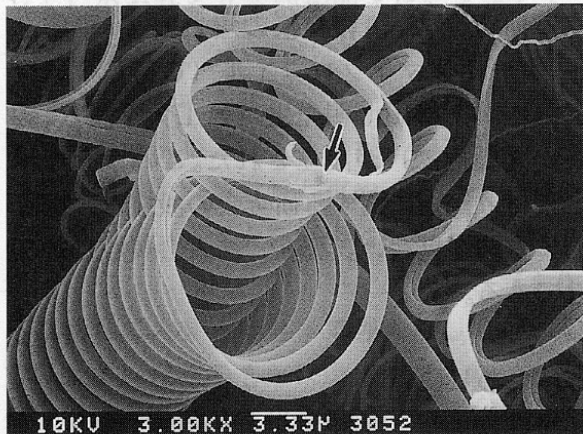


写真9. カーボンコイルの先端部分
(矢印はNi触媒粒を示す)

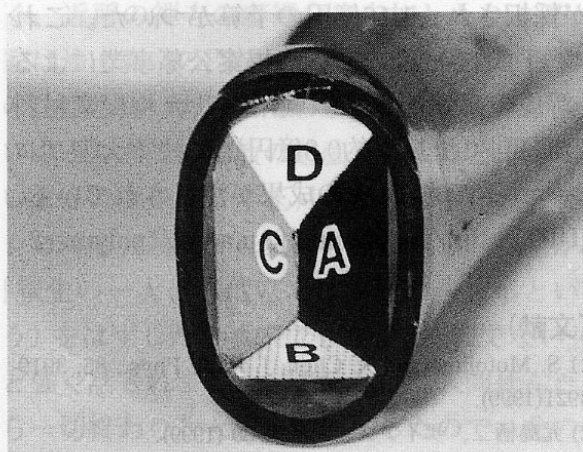


写真10. カーボンコイルの成長モデル
A～Dは異なる結晶面を示す

は、どのようなメカニズムで成長するのであ
らうか。写真9は、コイル先端部分の写真で、
矢印は触媒粒を示す。コイルは、この触媒粒
を先端（成長点）とし、これから2本のファ
イバーが左右に成長する。これらが共に互い
に巻きつきながら成長してコイルを形成す
る。写真10に、成長メカニズムのモデルを示
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4つの結晶面
(A～D) 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（即ち、異方性がある）。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、コイル径は小さい。ゼロの場合
には、コイル状に巻かずに直線状となる。さ
らに、(B)と(D)の異方性の大きさによ
り、コイルピッチが決まる。

(d) 性質：as-grownのカーボンコイルは、ほ
ぼ100%炭素のみからなり、ほとんど非晶質
である。しかし、2500～3000℃で熱処理す
ると、グラファイト構造が触媒結晶面に沿っ
て発達し、ファイバー軸に対して30-40度傾き、
ニシンの骨状の“ヘリングボーン”構造を持
つグラファイトコイルが得られる。As-
grownのカーボンコイルは、非常に弾力性に
富んでおり、完全弾性的に伸縮する。特にフ
ァイバーの断面が円形で、コイル径が大きな
円形コイルでは、元のコイル長さの5～10倍
伸縮が可能である。写真11に円形コイルを伸
ばした状態を示す。コイルによっては、ほぼ
直線状まで伸びている。しかし写真4～5で
示したよう扁平コイルでは、伸び率は1.5倍
程度である。

(e) セラミックマイクロコイルへの転換：カーボンコイルは、金属蒸気中で高温気相拡散処理（メタライジング）すると、コイル形態は完全に保持したまま、対応する金属炭化物コイルに変化する。非常に規則的に巻き、コイルギャップのない中空状のカーボンコイルを原料にすると、中空状の金属炭化物マイクロチューブが得られる。写真12は、反応初期の炭化チタン（TiC）マイクロチューブの鏡面研磨断面である。白い部分はTiC層で、外側と内側のTiC層で囲まれた透明部分は、未反応のカーボンコイル部分である。炭化チタンマイクロチューブを合成する際、反応雰

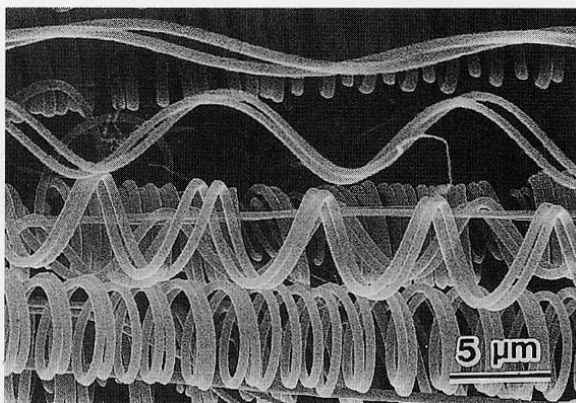


写真11. カーボンコイルの弾力性

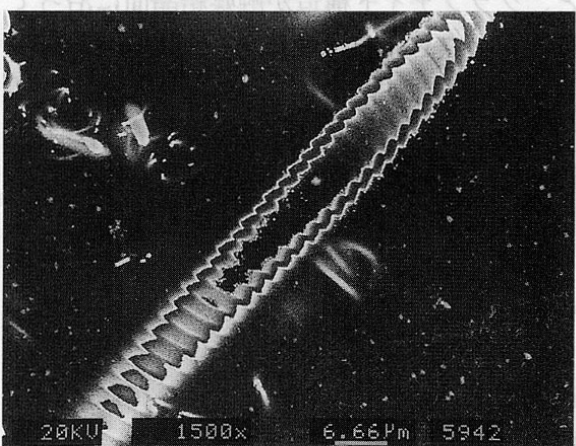


写真12. 炭化チタンマイクロチューブ（反応初期のもの）
白い部分はTiC層、中間の透明部分は未反応のカーボンコイル部分である

囲気中に窒素を導入すると窒化チタンマイクロチューブが容易に得られる。

(f) 応用の可能性：カーボンコイルは、コイル径がマイクロオーダーで、森羅万象の基本構造とも言える3Dヘリカル/らせん構造をしており、GHz領域の電磁波吸収材、遠隔操作型マイクロデバイス、マイクロセンサー、マイクロマシン、エネルギー変換素子、電極材料、キャパシター、水素吸蔵材料、キラル合成触媒/担体、生物活性化触媒、など極めて幅広い応用が期待されている。

4. カーボンマイクロコイル研究会：このような革新的新素材であるカーボンコイルに関する研究発表、情報交換の場として、平成9年、カーボンマイクロコイル（CMC）研究会（顧問：柳田博明先生（名工大学長）、会長：元島栖二）が設立された。このような単一素材/技術に関する研究会の設立は、国際的にも例を見ない。現在、法人会員数は約60社である。

5. おわりに

平成13年度文部科学省「革新的技術開発推進研究」に提案していた、「ナノヘリカル/らせん構造物質の創製」（代表：元島栖二）が採択され、1.16億円の予算がついた。これは、平成11-12度のNEDO提案公募事業による「新規の高性能水素吸蔵用ヘリカル炭素材料の開発」（予算：約0.8億円）に続く大型プロジェクトであり、その成果が注目されている。
(URL) <http://apchem.gifu-u.ac.jp/~polymer2>

(文献)

- 1) S. Motojima and X. Chen, J. Appl. Phys., 85, 3919-3921(1999).
- 2) 元島栖二、サイアス、Apr. 36-39 (1999).
- 3) 元島栖二、材料技術、18, 12-19(2000).