

コスモ・ミメティックな カーボンマイクロコイル/ナノコイル



元島 栖二 Motojima Seiji

岐阜大学工学部応用精密化学科 教授

略歴：1941年生まれ。長野県出身。1967年名古屋工業大学大学院工業化学専攻修士課程修了、東亜合成化学工業（株）、岐阜大学工学部助手、助教授を経て、現在に至る。工学博士。

趣味：釣り、山登り、写真

専門：無機合成化学、材料科学

受賞歴：東海化学工業会賞、材料技術研究協会賞

著書：CVDハンドブック、表面処理工学（いずれも共著）

カーボンマイクロコイルは、コイル径がミクロンオーダーの3D—ヘリカル/らせん構造をしており、既存材料では得られない新規かつ高度機能の発現が期待できる未来型革新的新素材である。本稿では、カーボンコイルの合成法、モルフォロジー、成長機構、物性、応用の現状などを紹介し、その未来像を展望する。

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出したのであろうか。

2. 未来材料創製概念：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、ナノテクノロジーの基本として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、これを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、その特徴的な新規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(以下カーボンコイルと略す)は、CVD(化学気相析出)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、成長メカニズム、形態、応用は、VGCFとは異なる。

(a) 合成法：カーボンコイルは、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°Cで熱分解することにより合成できる。触媒としては、Ni, Ta, 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るが、実用上は、Niが最も有用である。反応場に、電磁場、磁場、バイアス電場、あるいは超音波等のエネルギー場を照射すると、コイル収量が増加し、コイル形態も変化する。

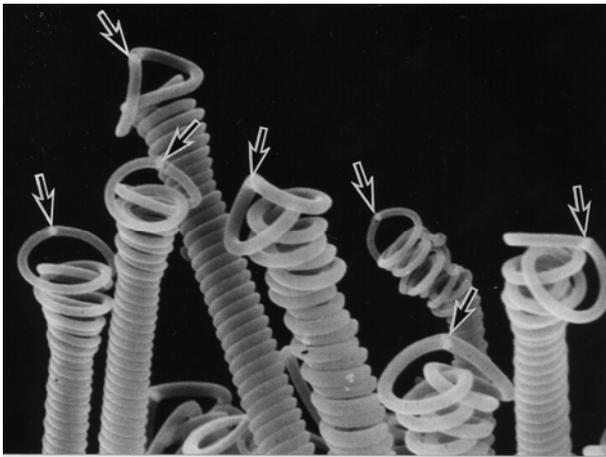


写真1 基板上に成長したカーボンコイルの先端部分矢印はNi触媒粒を示す。

(b) モルフォロジー：カーボンコイルは、写真1のように、触媒を塗布したグラファイト基板上に、原料ガス導入方向に向かってほぼ垂直に成長する。一般に、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二重コイル形態を作って成長する。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1秒間に約1回転し、コイル形態を作りながらまるで植物のように成長する。一般に、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 、コイルの長さは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より、非常に影響を受ける。最大のコイル収量が得られる最適合成条件下では、非常に規則的に、一定のコイル径とコイルピッチで巻き、コイルギャップがほとんどゼロの、真っ直ぐな長いコイルが得られる。写真2に、代表的な規則性コイルを示す。コイルは典型的なキラル体で、左側のコイル(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。コイルを形成しているカーボンファイバーの断面は、写真2のように円形あるいは楕円形の場合(円形コイル)と、写真3のように長方形あるいは扁平の場合(扁平コイル)とがある。写真4は代表的な扁平コイルを示す。左手巻きと右手巻きのコイル数はほぼ同一である。ほとんどのカーボンコイルは、二重らせん構造をしているが、時には、写真5のような一重(シングル)コイルも観察される。写真6は、本来二重コイル形態を作るはずのコイルが、何かの理由で互いに巻き合えず互いに反対方向に成長して、シングルコイルとなったものである。ここで、矢印

部分に触媒があり、これが成長点である。一方、二本のコイルが非常にち密に癒着して成長して、見かけ上はシングルコイルに見えるようなコイルも観察される。

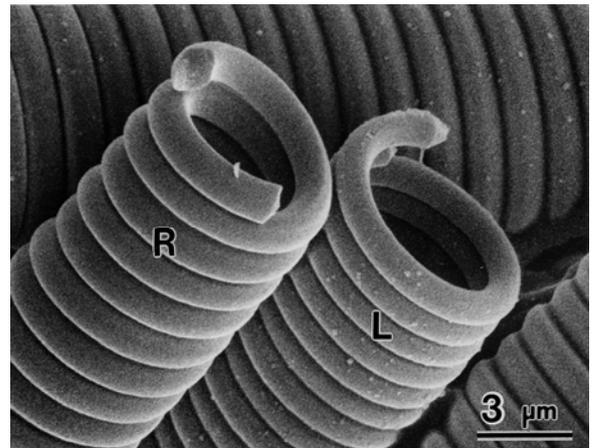


写真2 規則性(円形)二重コイル(ファイバー断面が円形/楕円形)の破断面 (R)右手巻きコイル、(L)左手巻きコイル



写真3 規則性(扁平)二重コイル(ファイバー断面が扁平)の破断面

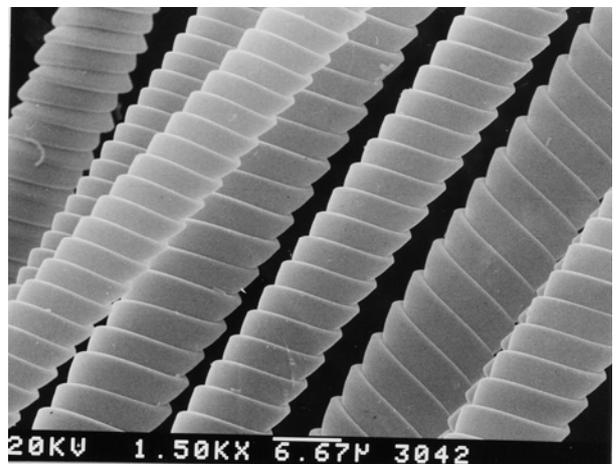


写真4 規則性(扁平)コイル



写真5 規則性一重（シングル）コイル

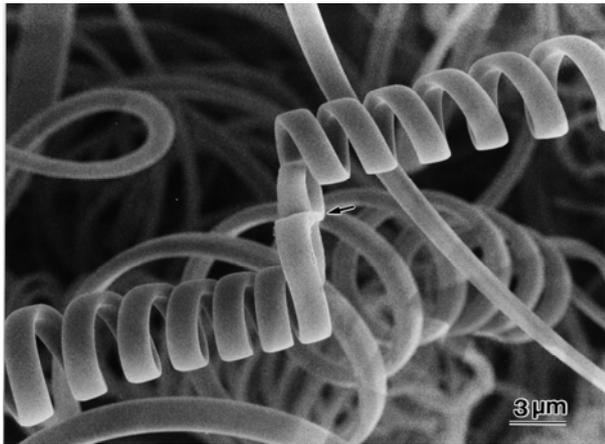


写真6 触媒粒(矢印)から両方向に成長した2本のシングルコイル

カーボコイルは、通常一軸方向に成長するが、時々、同心円的に成長する場合がある。写真7に代表的な同心円状コイルを示す。コイル直径は約13 μm で、PANあるいはピッチ系炭素繊維の直径に近い大きさである。

合成条件が最適条件からずれると、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。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。

カーボンコイルのコイル径は、ミクロンオーダーであるが、反応場に強力な磁場を照射あるいは、超微粉末触媒や蒸着膜を用いると、コイル径が数十から数百 nm のカーボンナノコイルが得られる。

カーボンコイルは、 $\text{CO}+\text{CO}_2$ 、Ar、又は N_2 雰囲気中、高温（ $\sim 3000^\circ\text{C}$ ）で熱処理すると、結晶化（グラファイト化）が進行するが、コイル形態は全く変化しない。写真8は、 $\text{CO}+\text{CO}_2$ 中、 3000°C 、6時間熱処理して得られたグラファイトコイルの破断面である。破断面には、三角錐状に凹んでいる場合(a)と、ピラミッド状に尖っている場合(b)とが

観察される。グラファイト面は、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）状構造をしている。

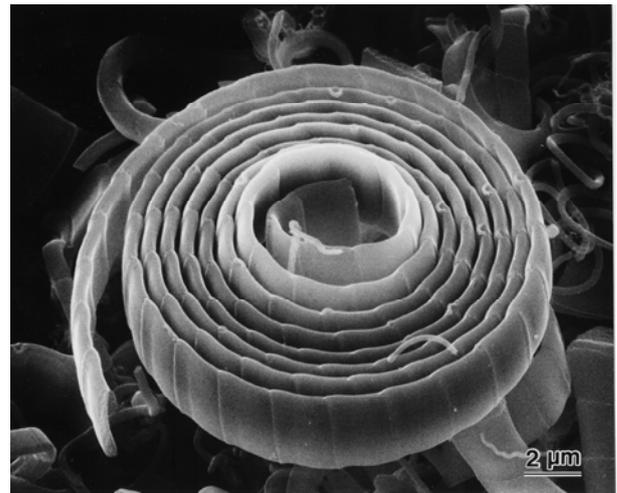


写真7 同心円的に成長したグラファイトコイル（平成12年度日本セラミックス協会、顕微鏡写真展「金賞」）

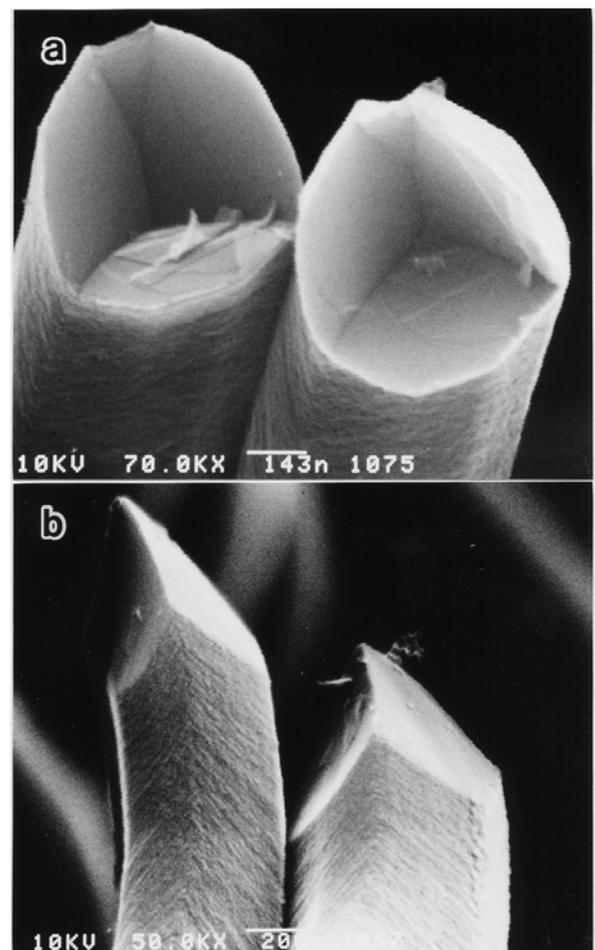


写真8 グラファイトコイルの破断面

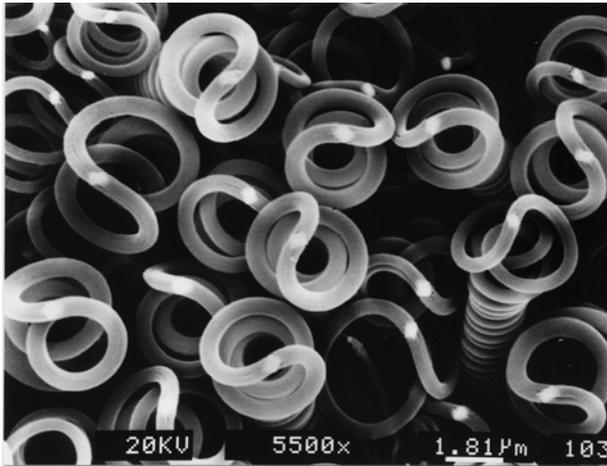


写真9 成長初期のカーボンコイルの先端部分
(矢印はNi触媒粒を示す)

(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は、どのようなメカニズムで成長するのであろうか。写真9は、成長初期のコイル先端部分の写真である。コイル先端の中央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、2本のファイバーが左右に成長し、これらが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3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。

(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、1500~3000℃で熱処理すると、グラファイト構造が発達する。即ち、熱処理により非晶質から結晶質まで任意の微細構造を持つカーボンコイルが得られる。As-grown のカーボンコイルは、非常に弾力性に富んでおり、完全弾力的に伸縮する。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



写真10 カーボンコイルの成長モデル
A~Cは異なる結晶面を示す

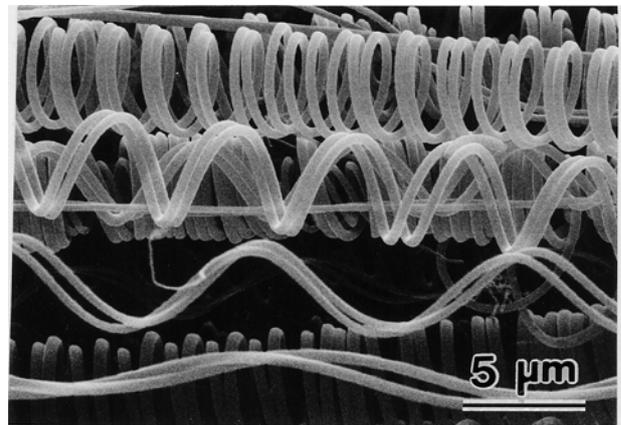


写真11 As-grown の円形コイルの伸縮性

びている。しかし写真3~5に示したよう扁平コイルでは、伸び率は1.5倍程度である。図-1に、カーボンコイルの電磁波吸収特性を示す。カーボンコイルを含む複合材は8-18 GHzで99%以上の電磁波吸収特性を示す。又、水素吸蔵能は15 wt%（初期圧力：10気圧、室温）を示す。

(e) セラミックスマイクロコイル/マイクロチューブへの転換：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、コイル形態を完全に保持したまま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。炭化物マイクロコイル/チューブを合成する際、反応雰囲気中に窒素を導入すると窒化物マイクロコイル/チューブが容易に得られる。

4. 未来に向けて

カーボンコイルは、単一素材として、既存材料では考えられないような極めて幅広い応用が期待

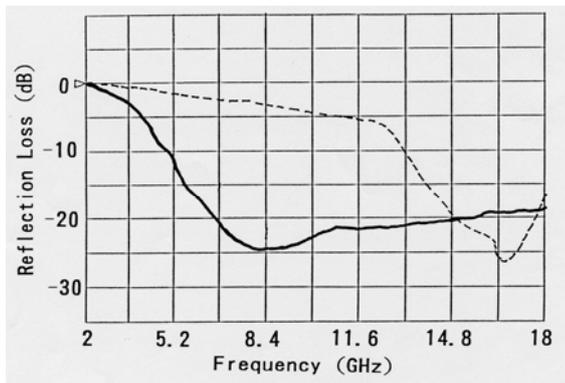


図-1 電磁波吸収特性
 (---) カーボンコイルのみ
 (—) カーボンコイルと4種類の添加剤
 (マトリックスはポリウレタン)

できる未来材料である。これが実用化されると図-2に示したように、現在問題となっている環境問題、エネルギー問題、化石燃料の枯渇問題、波動の狂いなど、多くの問題が根本的に解決できると考えられる。ヘリカル/らせん構造材料のもたらす未来像を図-2に示す。

[1] 予想される応用分野：カーボンコイルは、コイル径がミクロン~ナノオーダーで、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、さらに非結晶~結晶質の微細構造、セラミックスマイクロコイル/マイクロチューブへの変性など、既存材料には得られないような多くの長を有しているため、新規高度機能性材料としての幅広い応用が期待できる。具体的応用は以下の通りである。

- ① エネルギー変換材
 - ・ 電磁波吸収材(特にGHz領域)
 - ・ 宇宙エネルギー変換材
 - ・ 熱電変換材
 - ・ 電磁環境制御材、
 - ・ 「気、波動」制御材、他
- ② ガス吸蔵材
 - ・ 水素・メタン・他
- ③ 遠隔操作型マイクロデバイス
 - ・ マイクロセンサー
 - ・ マイクロアクチュエーター
 - ・ マイクロヒーター(特に生体用)
 - ・ マイクロマシン
 - ・ マイクロソレノイド、他
- ④ 高輝度電子線エミッター
- ⑤ 大容量電気二重層キャパシター用電極

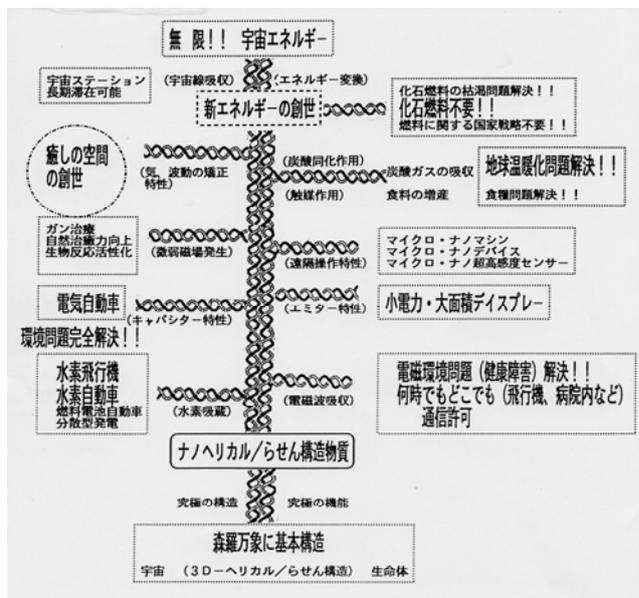


図-2 ナノヘリカル/らせん構造物質の未来像

⑥ 新規触媒・担体

- ・ キラル体合成触媒(例えば、 α -ヘリックスたんぱく質の合成)
- ・ 生物活性化触媒、他

[2] 波及効果

ナノテクノロジーの原点は自然・生命体にある。自然・生命体の基本構造である3D-ヘリカル/らせん構造を持つ新素材のカーボンコイルの実用化により、図-2に示したように、環境・エネルギー問題など多くの21世紀の課題に対し、根本的解決がもたらすものと期待できる。又、狂い始めた波動の矯正と癒しの世界の創生も可能と考えられる。

[3] 課題

波動との高度相互作用を可能にするため、マイクロコイルよりコイル径が小さいナノコイルの大量合成法及びそのキラル分割・配向技術の開発が求められている。

5. おわりに

カーボンコイルに関する研究は、著についたばかりで、世界的にも未だほとんど研究が進んでおらず、全くの日本オリジナルの技術である。カーボンコイルは、ポストナノテクノロジーのキーマテリアルとして発展するものと期待している。

[附]

[1] 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9月、カーボンマイクロコイル(CMC)研究会(顧問：柳田博明先生(名古屋工業大学学長)、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。現在の法人会員数は約60社である。

[2] 国家プロジェクト

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、総額1.51億円の予算がついた。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」(総額0.83億円)に

続く大型プロジェクトである。尚、これまでの科研費、各種財団等の研究助成金を含めると、総額3.5億円以上になる。

(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).