

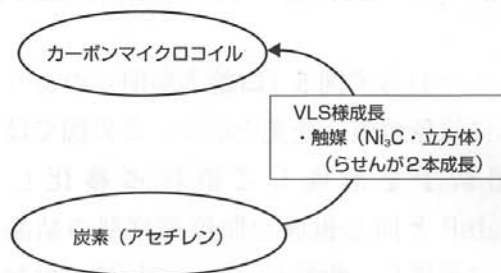
# 第4節 無機

## 1. カーボンマイクロコイル (CMC) にみる自己組織化

### Abstract

触媒活性化 CVD 法で得られるカーボンマイクロコイル (CMC) は、触媒結晶面の触媒活性に依存し、ヘリカル/らせん状に巻きながら、一重コイル、二重コイル、同心円状コイルなど、さまざまな形態のコイルが形成される自己組織化の特異例である。

### ◆カーボンマイクロコイル



### Key Words

結晶成長, 形態形成, カーボンマイクロコイル, 触媒活性, 異方性, キラリティ, 右巻き, 左巻き

### [1] はじめに

カーボンマイクロコイル (CMC) は、アセチレンを触媒存在下で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) であるが、コイル径が  $\mu\text{m}$  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。CMC は、触媒の各結晶面における触媒活性の異方性に依存して自己組織的に右巻きや左巻きに巻いて成長するが、両者の数はほぼ同数であり、現在の所、巻き方向 (コイルングキラリティ) の制御はできない。通常の CMC は DNA と同様の二重巻きコイルであるが、触媒の選択によりタンパク質と同様な一重コイルのみを合成することも可能である。

### [2] モルフォロジー

図 1 に CMC の代表的な SEM 写真を示す。コイルは、2 本のカーボンファイバーが

規則的に一定のコイル径とコイルピッチで巻いており、DNA と同様な二重らせん構造をしている。CMC のコイル径は一般に  $1 \sim 10 \mu\text{m}$ 、コイル長さは反応時間に依存して  $0.1 \sim 10\text{mm}$  である。1 本のコイル中では、ファイバー径、コイル径、コイルピッチ、および巻き方向はほぼ一定である。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。コイルは典型的なキラル体で、

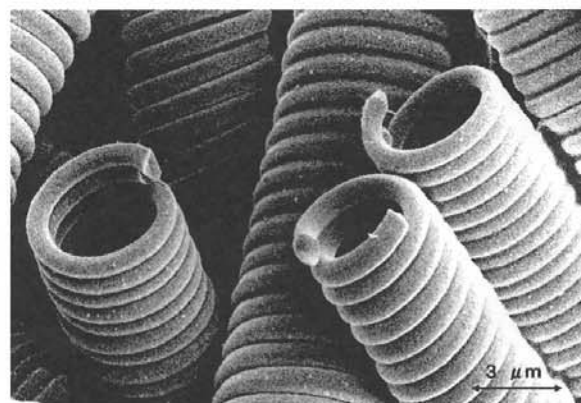


図 1 代表的なカーボンマイクロコイル (CMC)

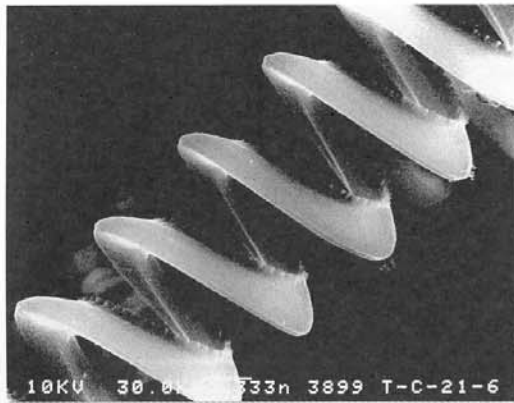


図2 シングルコイル

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。合成条件を制御することにより、ファイバー径が小さくかつコイル径が大きな(30~50 $\mu\text{m}$ )超弾力性CMCを合成することも可能である。このようなコイルは非常に弾力性に富んでおり、もとのコイル長さの5~15倍伸長が可能である。超弾力性コイルは、mgオーダーの微小荷重で伸長し、伸長に伴いその電気特性は変化する。触媒の種類と反応条件の制御により、一重らせん状(シングル)コイルのみを大量に合成することもできる。図2はFe-Ni系触媒を用いて得られたシングルコイルを示す。多くのシングルコイルの表面には、ひれ状の析出物や筋状の凹みファイバー軸方向に沿って観察される。

As-grown CMCのTEM像には、グラファイト層の短距離秩序は認められるが、その積層数はせいぜい10層、層間距離は約5nmで、三次元的に完全にランダムな方向に向いており、ほぼ非晶質であると考えられる。しかし、ArあるいはCO + CO<sub>2</sub>雰囲気中で高温熱処理(特に2,500 $^{\circ}\text{C}$ 以上)すると、CMCのコイル形態は完全に保持されたまま、次第にグラファイト化され、ヘリングボーン(ニシンの骨状)構造を持つグラファイトコイルが得られる。図3にグラファイトコイルの破断面を示す。破断面は一方が凸状であれば他方は必ず凹状である。グラファイト面は、触媒結晶粒の結晶面に並行に発達している。触媒粒

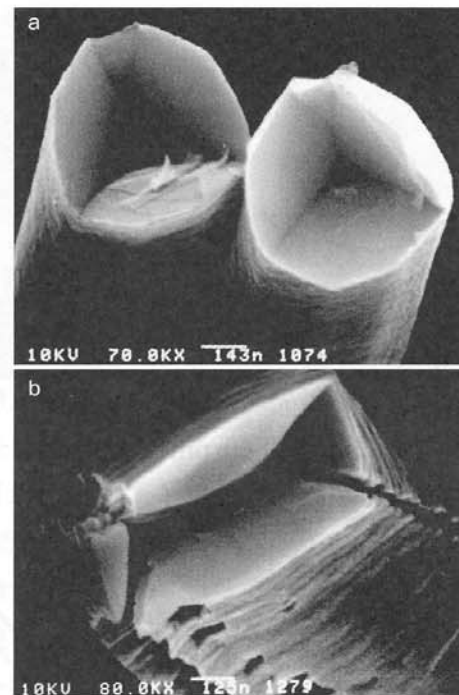


図3 グラファイトコイルの破断面

子(単結晶)からの炭素粒の析出速度は一定ではなく、周期的に速い遅いを繰り返す。析出速度が遅い時に析出した結晶粒は結晶面に並行にゆるく配列した乱層構造のグラファイト層が形成され、これが熱処理により発達して全体としてグラファイト構造が結晶面に平行に発達するものと考えられる。

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。巻き方向の反転は、コイル成長に伴う内部応力の蓄積と緩和によるものと考えられる。

### [3] 成長メカニズムと自己組織化

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、大変興味を持たれる。

CMCは基板にほぼ垂直に成長するが、その先端には常に触媒粒(0.05~0.5 $\mu\text{m}$ )がある。図4に、成長初期のコイル先端部分の写真を示す。コイル先端部分の白い部分は触媒粒であり、これが約60rpmで回転しながら自発的(自己組織的)にコイル形状を作りながら成長する。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する。図5にコイルの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本のファイバーのうちの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、したがって炭素析出に対する触媒活性も異なる。触媒の回転の駆動力(コイル形状の形成駆動力)は、アセチレンの気相分解、触媒表面でのガス種の吸着・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。

触媒粒の芯部分は単結晶(Ni粉末を触媒に用いた場合、Ni<sub>3</sub>C)であるが、その結晶表面には、触媒金属成分-C-S-Oの四成分組成の半液状(液晶状)の薄膜が存在し、その組成比・厚さが各結晶面で異なり、これが触媒活性の異方性となっているものと考えられる。薄膜の組成比や厚さは触媒金属の種類や反応条件(反応温度、ガス比など)に影響される。触媒活性化気相成長するカーボンファイバー(これが巻いてコイルができる)の径や断面形状は、触媒の大きさや形で決まる。すなわち、触媒粒が小さければ細いファイバーが、また立方形の触媒からは円形断面を、偏平触媒からは偏平断面を持つファイバーが成長する。

図5において、触媒活性がA>Cであれ

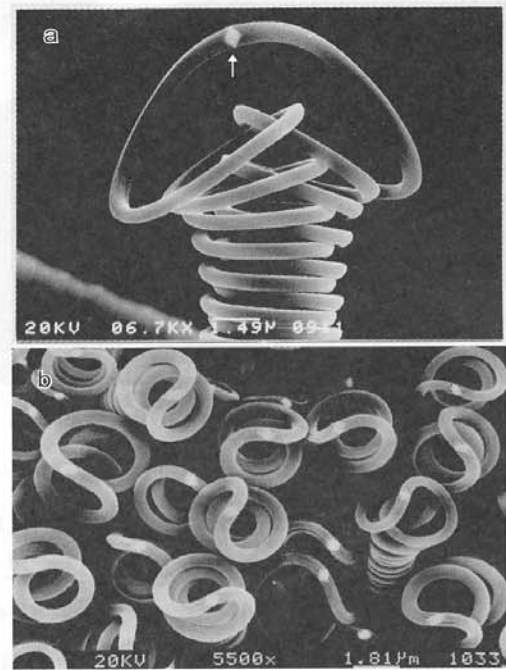


図4 コイルの先端部分(矢印は触媒粒)

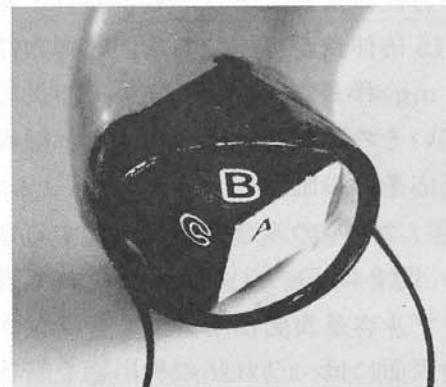


図5 コイルの成長モデル

ば、成長したファイバーは午前左方向に連続的にカールしながら成長してコイルを形成する。コイル径はAとCの触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(VGCF)が得られる。またコイルピッチは、AおよびC面の触媒活性とB面の触媒活性の差で決まり、差が大きければコイルピッチは大きくなる。B面の触媒活性がほとんどない場合には、図6のような同心円状CMCが得られる。また、ジグザグ状ファイバーが得られる場合がある(図7)。二次元的なジグザク状ファイバーは途中で三次

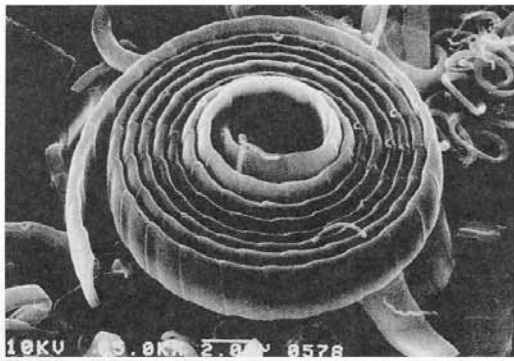


図6 同心円状 CMC

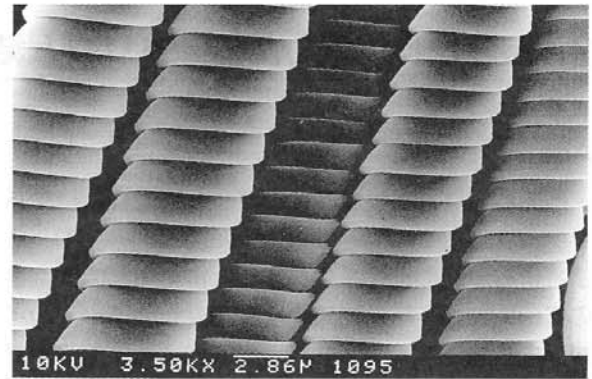


図8 右巻きコイル

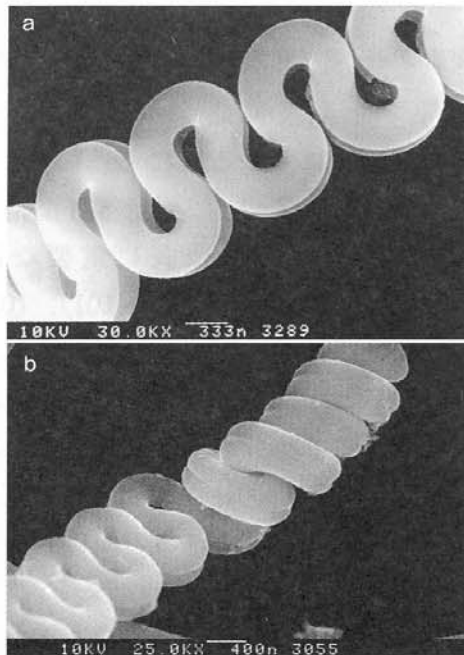


図7 ジグザグ状ファイバー

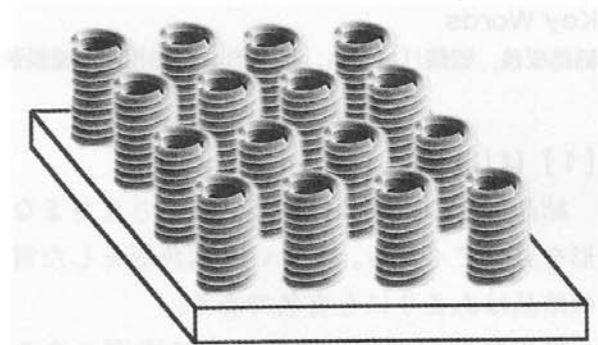


図9 一方向に配向した右巻きコイルの模式図

元的なコイルに変化する場合がある（図7b）。コイルの形状・大きさは、触媒の形と大きさ、および結晶面 A～C 面の触媒活性の差に支配されるが、これらは反応条件を制御することにより任意に制御可能である。

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 CMC を再現性よく、自己組織的に得られることがわかる。例えば図8は、たまたま5本の CMC が右巻きに巻いている状態であるが、触媒粒のキラリティを制御できればすべての CMC の巻き方向が制御でき、またその配向性も制御できると考えられる。図9は右巻きコイルの配向制御図の模式図である。このようなアセチレ

ンの触媒活性化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。

#### [4] むすび

カーボンマイクロコイル (CMC) は、触媒結晶面での異方的自己組織化により得られ、コイル径がミクロン～ナノオーダーの 3D-ヘリカル/らせん構造をしており、さらに非結晶～結晶質の微細構造を持ち、既存材料には得られないような多くの優れた特性を有している。したがって、新規高度機能性材料として、電磁波吸収材（特に GHz 領域）、触覚センサー、生物活性化触媒、エミッター、キャパシターなど、幅広い応用が期待できる。

#### 引用・参考文献

- 1) S. Motojima and X. Chen : Nanohelical/spiral materials, *Encyclopedia for Nanosci. & Nanotech.* 6, 775-794 (2004)

(陳 秀琴, 元島 栖二)