



Technology



多層カーボンナノコイル

豊橋技術科学大学大学院 須田 善行、滝川 浩史

TOYOHASHI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY Yoshiyuki SUDA, Hirofumi TAKIKAWA

Prologue

豊橋技術科学大学で合成に成功したコイル直径50ナノメートルのバネ—多層カーボンナノコイル—について、その合成と分析結果を解説する。触媒微粒子を数十ナノメートル径にする技術を確認したことで、従来のカーボンナノコイルに比べて10分の1の細線化を実現した。本材料の電磁波吸収体などへの応用について述べる。

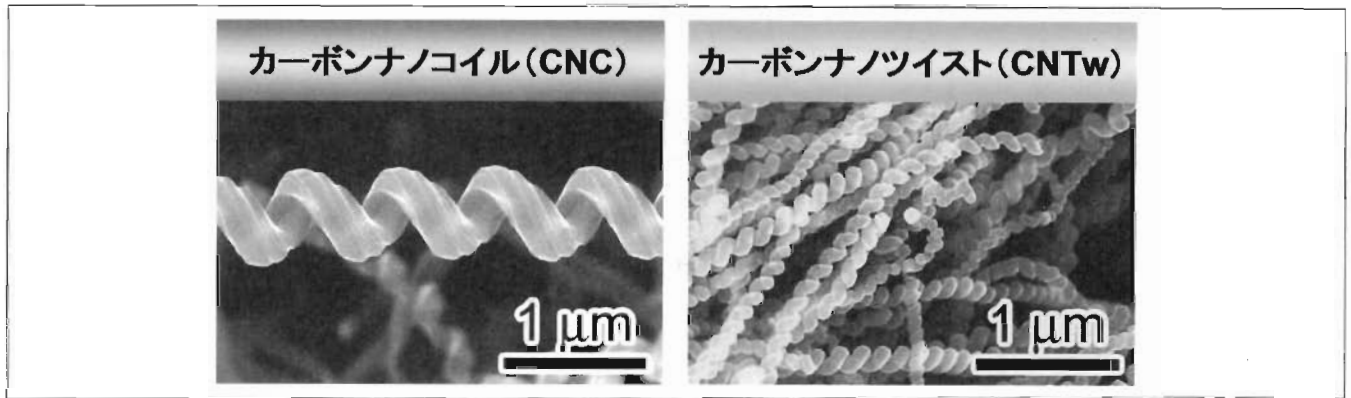
Keywords

カーボンナノコイル、電磁波吸収、結晶グラファイトシート、化学気相合成、触媒

1. はじめに

カーボンナノコイル (Carbon nanocoil : CNC) は、らせん形状のカーボンナノファイバのことである。カーボンナノツイスト (Carbon nanotwist : CNTw) という CNC より巻きが強くねじった形状もあり、CNC と CNTw とを合わせてヘリカルカーボンナノファイバ (Helical carbon nanofiber : HCNF) と呼ぶ (図1)。1975年には HCNF 構造の合成が報告され¹⁾、カーボンナノチューブ (Carbon nanotube : CNT)²⁾ よりもその歴史は古い。ユニークな HCNF の形状を活かすことで、ナノマシン部品・ナノインダクタ・ナノ電磁コイル・ナノアンテナ・電磁波吸収体・エネルギーコンバータ、また CNT の代替として電子放出源・ガス吸蔵・センサ・物理的フィルタ・電池電極・各種添加物など実に様々な分野への応用が期待されている³⁾。

HCNF は一般に触媒化学気相合成 (Catalytic chemical vapor deposition : CCVD) によって合成され、コイル径は 0.5 ~ 10 μm 程度である。コイル径が μm オーダのものはカーボンマイクロコイル (Carbon microcoil : CMC) といい、岐阜大学の元島らによって電磁波吸収体や触覚センサ等への応用が研究されてきた⁴⁾。一方で、HCNF の細線化についてはいくつか報告例があるものの、再現性や収率が低いのが課題であった。筆者らのグループは、HCNF 成長の起点となる触媒の製法に着目し、このたびコイル径が 10 ~ 20 nm の細線 CNC を合成することに成功した。細線 CNC は CNT と同様に、円筒状のグラファイトシートが多層構造を取ったものであり「多層カーボンナノコイル (Multi-walled CNC : MWCNC)」と名付けた。本稿では細線 CNC の合成と電子顕微鏡による詳細な分析結果⁵⁾を示し、将来的に期待される電



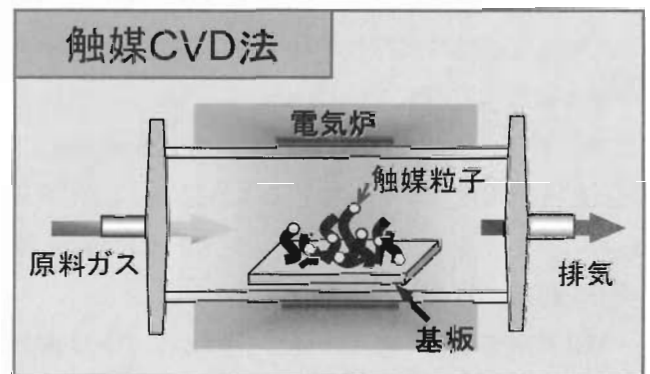
〔図1〕ヘリカルカーボンナノファイバ (HCNF)

磁波吸収体や超高感度センサへの応用について展望を述べる。

2. 細線CNCの合成

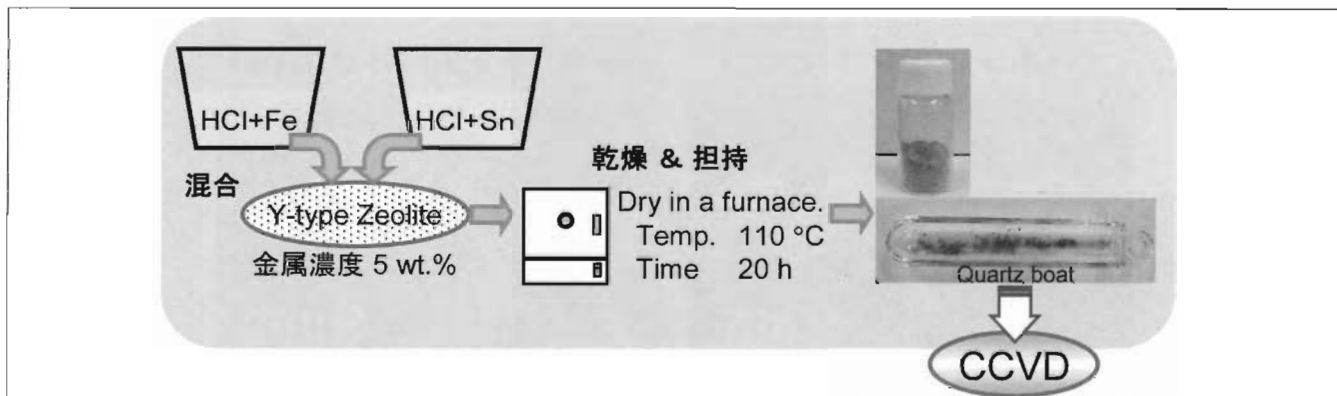
2-1 触媒化学気相合成 (CCVD) 法

炭素ナノ繊維を合成するCCVD法は、高温に加熱した電気炉で囲んだ反応管の中で原料ガスを触媒表面で反応させて所望の材料を得る方法である。CCVD法は大別すると流動法と基板法とに分けられる。流動法では反応管の上流から原料ガスと触媒とを投入し、ガスが流れる過程において炭素ナノ繊維が合成される。一方、基板法では、触媒を基板に載せて反応管の中にあらかじめ入れておき、原料ガスを流す方法である (図2)。流動法は連続プロセスが可能で、量産に向いているが、基板法に比べて制御しなくてはならない実験条件が多く、HCNF合成の成功例は見られない。本研究では基板法を用いた。



〔図2〕触媒CVD法の概要

を溶解する触媒金属であり、その内部に炭素が過飽和状態になるほど溶解すると表面に炭素が析出してCNTが成長する。一方でSnは炭素を溶解しない金属である。Sn単体では触媒として使用することはできないが、FeやNiなどと混合して用いると、触媒内部から炭素が析出する速度に差が生じてらせんが形成されると考えられている。筆者らのこれまでの研究では、Fe/Sn触媒からCNCが、Ni/Sn触媒からCNTwが成長することがわかっている³⁾。触媒金属の粒子径とHCNF繊維径とは強い相関があり、触媒を微粒子状に供給することがHCNF合成には重要である。CNTのCCVD合成においては、薄膜状に堆積



〔図3〕ゼオライト上へのFe/Sn触媒製法の概要

した触媒を還元時に微粒子化する手法や、ゼオライト等の細孔（孔径0.4～0.8 nm）に微粒子状触媒を担持する手法などが開発され、いずれも単層CNT（直径1 nm程度）が合成できるようになった。筆者らはこの手法を取り入れ、ゼオライト上にFe/Sn微粒子を担持することにした。

図3に触媒製法の概要を示す。ゼオライトは東ソー株式会社製のY型ゼオライト（HSZ-390HUA）を使用した。FeとSnとをそれぞれ塩酸水溶液に溶かした溶液を作成し、ゼオライトに対してFe/Snの重量比が5 wt.%となるようにゼオライトを溶液と混ぜ合わせた。超音波を10分間印加してゼオライトを溶液中で分散させた後、電気炉（110℃）で20時間乾燥してFe/Sn担持ゼオライトを得た。FeとSnとの重量比が7:3から4:6まで変化させた4種類の触媒を作製した。

CCVD装置は石英の反応管（直径45 mm、長さ500 mm）を電気炉（長さ300 mm）で囲んだ構造で、反応管内部に触媒を入れてHCNFを合成した。希釈ガスとしてN₂を、原料ガスとしてC₂H₂をそれぞれ使い、流量はマスフローコントローラーで制御した。

〔表1〕CCVD実験条件

Fe/Sn重量比	7:3～4:6
触媒重量	10 mg
N ₂ ガス流量	1000 ml/min
C ₂ H ₂ ガス流量	50～300 ml/min
ガス圧力	760 Torr
合成温度	650～750℃
合成時間	10 min

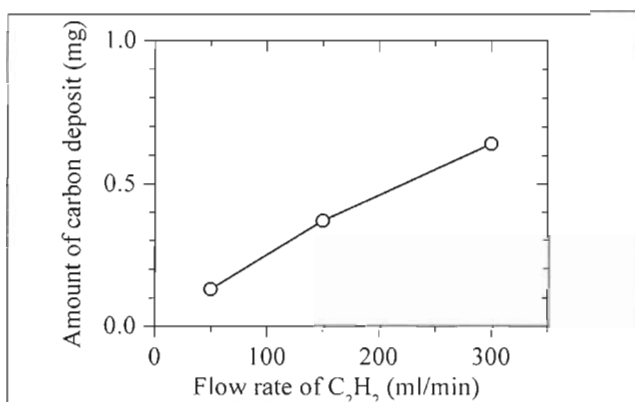
実験条件を表1にまとめた。

3. 合成結果

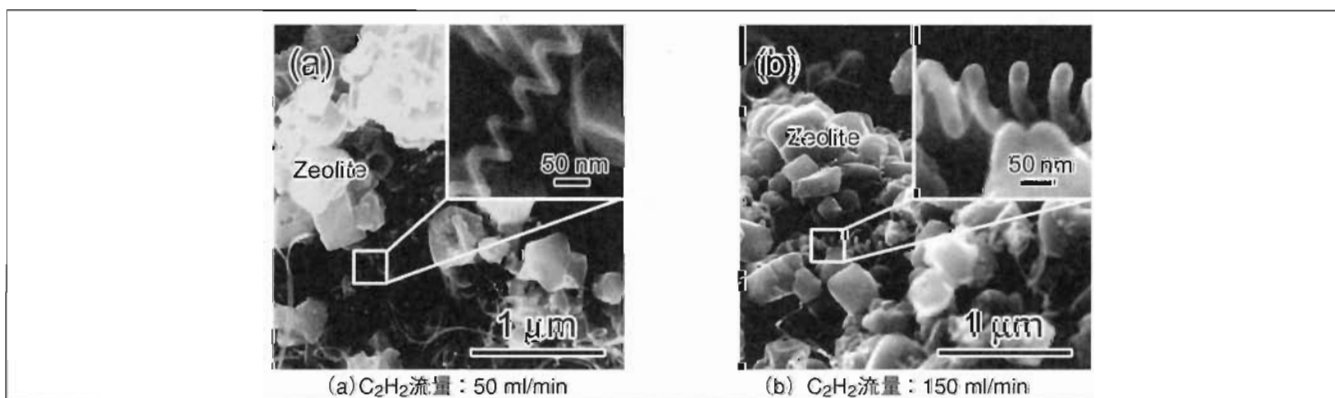
3-1 実験条件の最適化

Fe/Sn重量比を変えたそれぞれの触媒から合成したサンプルを電子顕微鏡で観察したところ、FeよりSnの割合が多い場合は炭素物質がほとんど堆積せず、Fe割合を増やすことで炭素堆積量や繊維状物質の割合が増加した。細線CNCは繊維状物質全体の中に10%程度含まれており、Fe:Sn=6:4の場合に最も多くの細線CNCが合成できた。次いで、C₂H₂流量を変化させたところ、炭素堆積量とC₂H₂流量との間に直線的な相関が見られた（図4）。C₂H₂流量を300 ml/minから50 ml/minへ減らすと炭素堆積量は約6

分の1に減少し、繊維径も細くなった。細いCNCを得るには C_2H_2 流量は50 ml/minが良いことがわかった。合成温度も変化させて調べたところ、温度が高くなると炭素堆積量は減少する傾向が見られた。また650℃ではほとんどが直線状のCarbon nanofiber (CNF)でCNCが見られず、750℃ではCNFすら成長していなかった。この結果から700℃が最適な合成温度であることがわかった。以上の結果から、最適条件で合成した細線CNCの走査型電子顕微鏡写真を図5に示す。 C_2H_2 流量がより低い(a)では、繊維径およそ20 nmの細線CNCが観察された。



〔図4〕炭素堆積量の C_2H_2 流量依存性 (Fe:Sn=6:4、合成温度700℃)

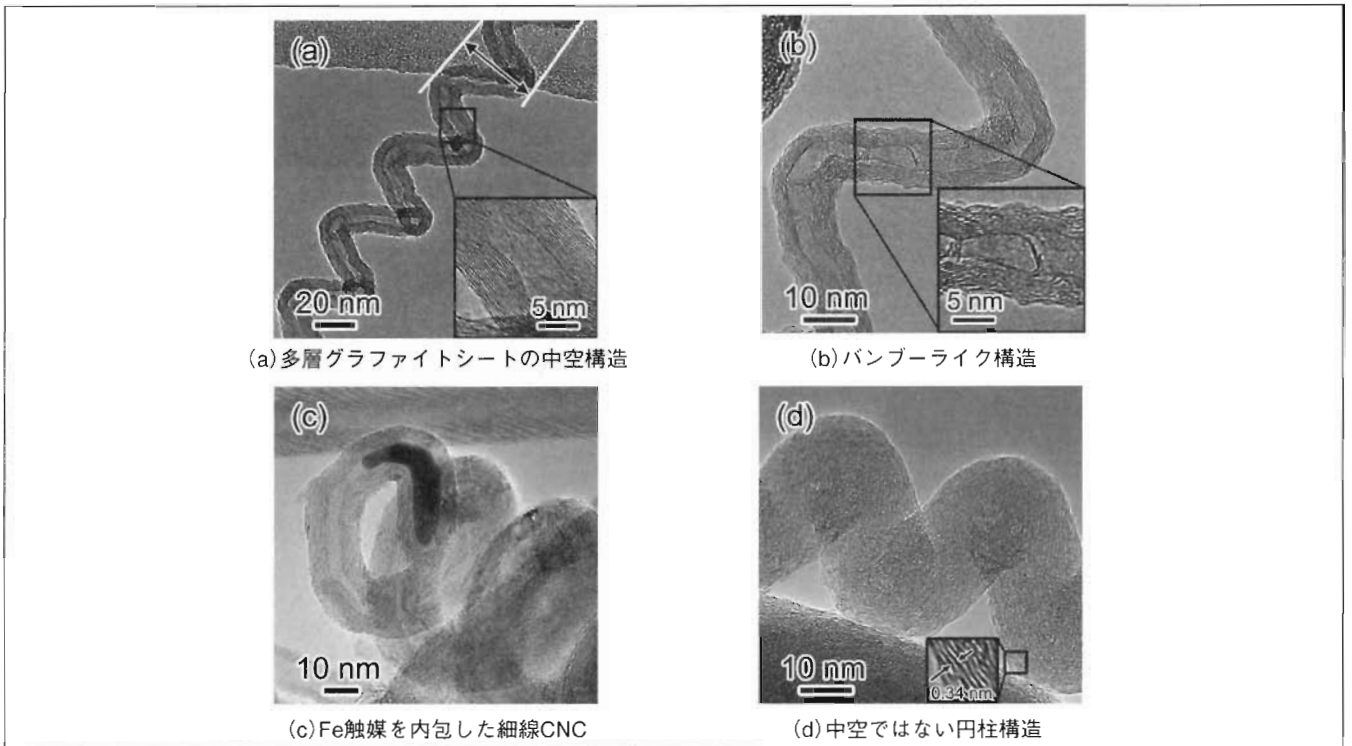


〔図5〕細線CNCの走査型電子顕微鏡写真 (Fe:Sn=6:4、合成温度700℃)

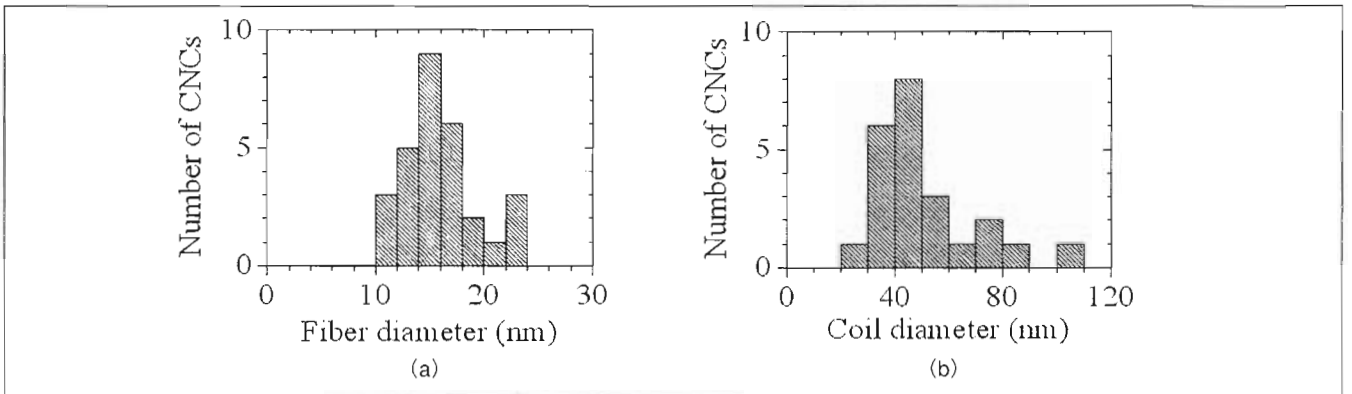
3-2 透過型電子顕微鏡による観察

最適条件で合成した細線CNCを透過型電子顕微鏡 (TEM、JEOL、JEM-2100F) で観察した結果を図6に示す。観察した細線CNCの90%以上が(a)中の拡大像に示すような多層グラファイトシートから構成される中空構造であった。このことから、細線CNCを「多層CNC (MWCNC)」と名付けた。なお、数はわずかであるが、(b)のように内筒に節があるようなバンブーライクなMWCNCや、(d)のように中空ではない円柱状CNCも見られた。(c)ではMWCNCの触媒と考えられる微粒子が内部に包含されている様子が観察された。これを元素分析したところ、Snは含まれずFeのみから構成されていた。

TEMで観察した29本のサンプルからその繊維径とコイル径とを測定し、ヒストグラムにまとめた(図7)。MWCNCの平均繊維径は 15 ± 5 nm、コイル径は 50 ± 20 nmであった。この値は、これまでに筆者らが合成したCNCに比べるとおよそ10分の1である(表2)。MWCNCはCNCに比べるとサイズが小さいことに加えて、構造がアモルファスからグラファイトへと変化している点も重要である。グラフ



〔図6〕 細線CNCの透過型電子顕微鏡写真



〔図7〕 MWCNCの(a)繊維径ならびに(b)コイル径のヒストグラム

〔表2〕 これまでに筆者らが合成したCNCとMWCNCとの比較⁵⁾

	MWCNC	CNC
繊維径 (nm)	10 ~ 25	120 ~ 400
コイル径 (nm)	20 ~ 120	400 ~ 1000
コイルピッチ (nm)	25 ~ 200	200 ~ 1000
構造	グラファイト	アモルファス

タイトの高い電気伝導性を活かしたMWCNCの応用が期待される。

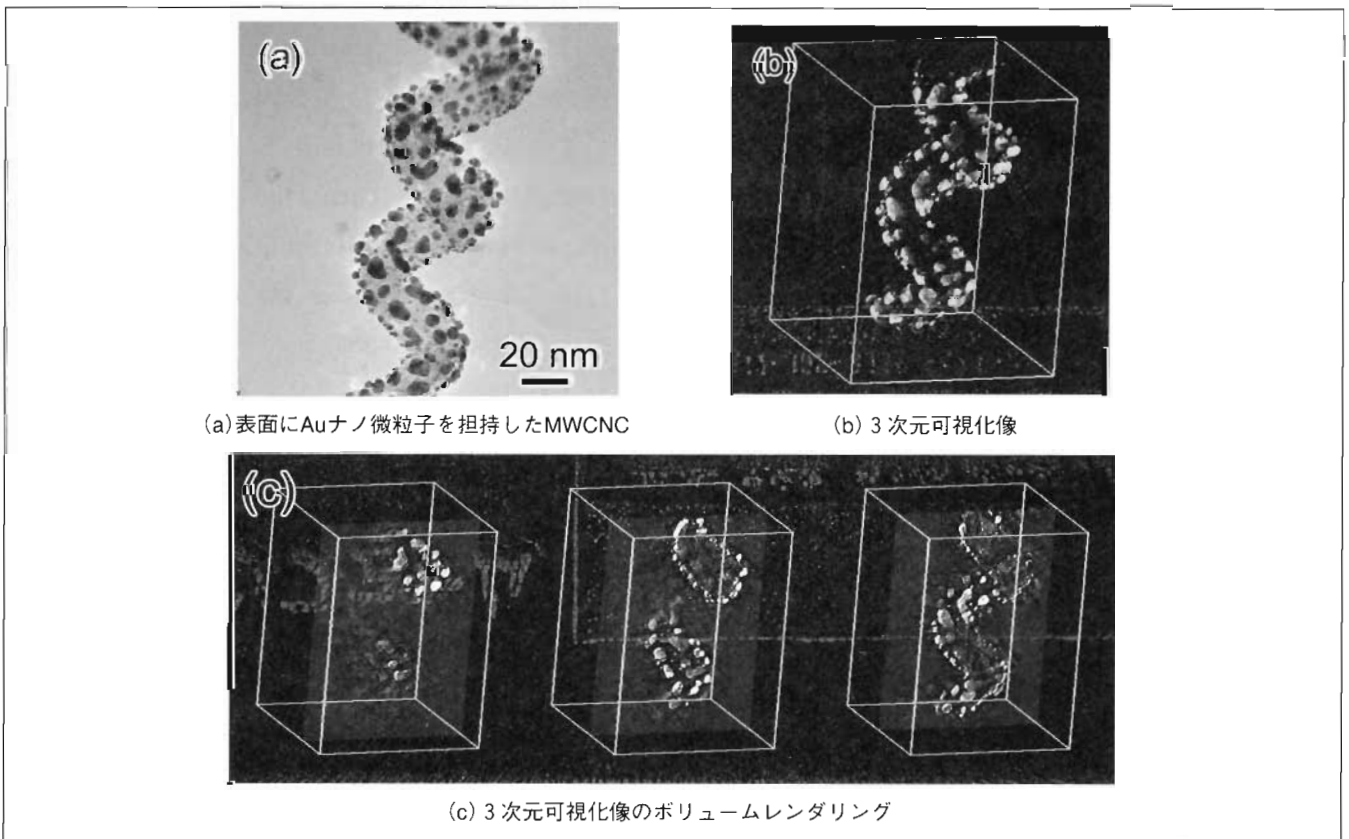
3-3 電子トモグラフィによるMWCNCの3次元可視化

MWCNCを観察したTEMに備え付けられている電子トモグラフィ機能^{6,7)}を用いて、MWCNCの3次

元可視化を行った。TEMグリッドの傾斜角度を 1° 刻みで変えながらMWCNCのTEM像を撮影した後、専用の画像処理ソフトを用いて3次元像を構築した。正確な3次元像を得るには回転するMWCNCの位置を画像ソフトが認識することが重要だが、MWCNCだけでは回轉移動の認識が困難であった。そこで、MWCNCにAuをスパッタ蒸着し、Au微粒子をMWCNC表面に担持して3次元像を構築した(図8)。(a)の2次元TEM像が(b)の3次元像でも正確に表現されていることがわかる。また、(c)に示すように3次元像は任意の断面で切ることができ、このMWCNCが左巻きであることも確認できた。

4. まとめとMWCNCの応用

コイル径が20~120 nm という極小バネのMWCNCについて、触媒微粒子の製法を工夫したCCVD合成法と電子顕微鏡による詳細な構造観察結果について述べた。最後にMWCNCの応用について展望を述べる。コイル状炭素繊維の電磁波吸収体への応用としてはCMCの研究例がある⁸⁾。MWCNCに比べて100倍大きなコイル径(1~10 μm)を持つCMCを樹脂中に複合化すると数~数十GHzの周波数領域の電磁波(波長では数~数十cmに相当)を吸収したとの実験結果が報告されている。CMCをソレノイドコイルとして考えれば、コイルに電磁波が照



〔図8〕MWCNCの3次元可視化

射されたときコイルに誘導起電力が生じてコイル中に電流が流れ、最終的にジュール損として熱エネルギーの形で消費される。吸収できる電磁波周波数領域とコイル径との間には相関があり、CMCの研究例ではそのコイル径の2～3桁大きな波長の電磁波を吸収している。CMCサイズ程度の波長の電磁波を吸収できない理由としては、CMCを一本一本ではなく複数の集積体であるバルクとして用いている影響も考えられる。MWCNCについてもこれと同様に考えると、MWCNC—樹脂複合体は数～数十 μm という波長の赤外線領域の電磁波を吸収できることになる。

また、MWCNC—樹脂複合体のインピーダンスが機械的歪みによって変化することを活かせば接触センサとして応用することも考えられる。CMCでは圧力印加によってインピーダンスの抵抗・リアクタンス成分が変化することが確認されている⁴⁾。CNTでも機械的歪みによって電気抵抗が変化すると報告例があり⁹⁾、MWCNCのナノサイズのバネ特性と良電気伝導性のグラファイトシート構造を活かした低消費電力かつ超高感度なセンサへの応用が期待される。いずれの応用についても、今後の研究によるMWCNCの電気的特性評価が待たれる。

参考文献

- 1) R. T. K. Baker, P. S. Harris, and S. Terry : “Unique form of filamentous carbon” , Nature 253(1975),pp.37-39
- 2) S. Iijima : “Helical microtubules of graphitic carbon”, Nature 354 (1991), pp.56-58
- 3) 滝川浩史 : 「カーボンナノツイストの合成と応用」, ナノカーボンハンドブック (エヌ・ティー・エス), pp.769-774
- 4) 元島栖二, 陳秀琴 : 「カーボンマイクロコイルの創製と物性」, ナノカーボンハンドブック (エヌ・ティー・エス), pp.775-781
- 5) M. Yokota, Y. Suda, H. Takikawa, H. Ue, K. Shimizu, and Y. Umeda : “Structural analysis of multi-walled carbon nanocoils synthesized with Fe-Sn catalyst supported on zeolite”, The Journal of Nanoscience and Nanotechnology, accepted.
- 6) M. Yokota, Y. Hosokawa, Y. Shinohara, T. Kawabata, K. Takimoto, Y. Suda, S. Oke, H. Takikawa, Y. Fujimura, T. Yamaura, S. Itoh, H. Ue, and M. Morioki : The Journal of Nanoscience and Nanotechnology 10 (2010),pp.3910-3914
- 7) JEOL System Technology CO., LTD.
<https://www.temography.com/>
- 8) 元島栖二 : 「カーボンマイクロコイルのGHz領域の電磁波吸収特性」, ナノカーボンハンドブック (エヌ・ティー・エス), pp.794-801
- 9) T. Kuzumaki, and Y. Mitsuda : “Dynamic measurement of electrical conductivity of carbon nanotubes during deformation by nanoprobe manipulation in transmission electron microscopy”, Applied Physics Letters, 85 (2004) ,pp.1250-1252