



# 岐阜大学機関リポジトリ

## Gifu University Institutional Repository

Title	カーボンマイクロコイルの気相合成と特性評価(内容の要旨(Summary))
Author(s)	黄, 玩仁
Report No.(Doctoral Degree)	博士(工学) 甲第147号
Issue Date	2001-03-24
Type	博士論文
Version	
URL	<a href="http://hdl.handle.net/20.500.12099/1868">http://hdl.handle.net/20.500.12099/1868</a>

この資料の著作権は、各資料の著者・学協会・出版社等に帰属します。

氏名（本籍）	黄	玩	仁(韓国)
学位の種類	博	士(工学)	
学位記号番号	甲	第	147号
学位授与年月日	平成13年	3月	24日
専攻	物質工学	専攻	
学位論文題目	カーボンマイクロコイルの気相合成と特性評価 (Vapor phase preparation and characterization of the carbon micro-coils)		
学位論文審査委員	(主査)	教授	元島 栖 二
	(副査)	教授	箕浦 秀 樹 教授 三 輪 實

## 論文内容の要旨

炭素繊維は機能性炭素材料として用いられているが、ほとんどが直線状であるため、新規の応用は十分には期待できない。一方、アセチレンを微量の不純物存在下で金属触媒活性化熱分解により得られるカーボンマイクロコイル(‘コイル’)は、特異な3D—ヘリカル/ラセン構造を持っており、電磁波吸収材、ガス吸蔵材、エネルギー変換材料など、既存材料では不可能な高度機能を発揮できると考えられる。しかし、その工業化を考えると、最適な反応因子の制御による大量合成条件の確立及び特性評価などが必要である。そこで、本研究ではコイルの大量合成のために新規多孔型反応管を試作し、最適な反応条件・因子などについて検討した。又、得られたコイルの特性評価を行った。以下に、本研究結果の概要を示す。

最初に、コイルの大量合成に最適な不純物ガスの種類、原料ガス流量、基板及び触媒の種類など反応条件の確立を目的として研究を行った。その結果、最適条件は、不純物=硫化水素、基板と原料ガス導入口との距離=15mm、 $C_2H_2/H_2/H_2S/N_2/=60/182.5/0.06/40$ [sccm]で、基板=グラファイト板、触媒=Ni粉末であった。この条件で最高のコイル収量(29mg/cm<sup>2</sup>)が得られた。得られたコイルのMHz領域での電磁波吸収は、900MHz付近で約20dBの磁場減衰率を示した。又、体積抵抗は0.1~10Ωcm、密度及び比表面積は不純物の種類によって若干差があった。

次に、加熱源として通常使用している交流電気ヒーターから発生される外部変動電磁波(EM field)のコイルの成長に及ぼす影響を調べるために、加熱源としてEM fieldが全く発生しないガスバーナーを用い、比較検討を行った。又、反応場にDC及びACバイアスを照射し、その影響についても検討した。その結果は以下の通りである。

①EM fieldのコイル収量に及ぼす影響：DC 400Vを照射すると、EM fieldがある場合にはない場合の約2.2倍の(38mg/cm<sup>2</sup>)コイル収量が得られた。一方、AC 500Vを照射すると、EM fieldがある場合には、照射しなかった場合の約2.2倍の(43mg/cm<sup>2</sup>)最も高いコイル収量が得られた。

②EM fieldのモルフロジーに及ぼす影響：EM fieldがある場合、バイアス照射なしでは円形コイルと扁平コイルの割合が約6:4であった。一方、EM fieldがない場合には、円形コイルが多く観察された。しかし、EM fieldがある場合にバイアス(DC又はAC)を照射すると、円形コイルよりも扁平コイルが多く見られたが、EM fieldがない場合には、バイアスの照射(DC, AC)に関係せず、円形コイルが多く観察された。

3番目に、コイル形態の制御及びナノコイルの合成などを目的とし、基板を左方向に10~180rpmの速度で強制的に回転させる方法と、ネオジウム系の永久磁石を用いて反応場に強静磁場を照射する方法について検討した。

①基板を回転させた場合： 回転速度を増加させると、コイル収量及びコイル層の厚さは、回転しない場合の1/2に減少した。180rpmで基板を水平及び垂直回転させると、コイルピッチは回転しなかった場合の約2倍に増加し、垂直回転した場合には、ごく少量の捻れたナノファイバー及び不規則的に巻いたコイルが観察された。しかし、コイル径への影響はほとんど見られなかった。

②強静磁場(磁束密度 0.002~0.03T)を照射した場合： コイル径は用いたNi触媒のサイズに関係なく照射しない場合の約半分の1~3 $\mu\text{m}$ であった。その一部分には、コイル径が100~300nmのナノコイルや捻れたナノファイバーが少量観察された。非磁性体のTa及びNb触媒を用いた場合、磁場照射によってコイル径は2~3 $\mu\text{m}$ と細くなり、ごく少量のナノコイルも得られた。特に、Nb触媒を用いた場合には、0.03Tの磁場照射によってコイルピッチが0.4~2.5 $\mu\text{m}$ の一重コイルが得られた。

最後に、コイルを不活性ガス雰囲気下で1300~3000 $^{\circ}\text{C}$ の高温熱処理を行い、構造変化及び特性などを検討した。また、グラファイト化されたコイルを空气中あるいはAr中で酸化処理し、その影響について検討した。その結果、コイルをCO+CO<sub>2</sub>雰囲気中、3000 $^{\circ}\text{C}$ で5時間熱処理すると、コイルの形態は保たれたままグラファイト化した。黒鉛化度及び結晶子の大きさは、それぞれ0.6及び60nmであり、(002)面の層間距離は天然グラファイトの0.3354nmより若干大きい0.3371nmであった。一方、グラファイトコイルの破断面の両端には必ず凹面と凸面がペアとして存在し、凹面がコイルの先端に、凸面が根元に近い方向であることがわかった。3000 $^{\circ}\text{C}$ で熱処理したグラファイトコイルを透過電子顕微鏡により観察した結果、非常に発達したグラファイト層がファイバー軸に対して20~40 $^{\circ}$ の角度で傾いた“herring-bone”構造を持っていることがわかった。このグラファイト層の端面部分はほとんど閉じていたが、1000 $^{\circ}\text{C}$ で10時間酸化処理すると、このキャップをほぼ完全に取り除くことができた。

## 論文審査結果の要旨

本研究では、カーボンマイクロコイルの大量合成法、収量・収率、形態などに及ぼす外部エネルギー場(電磁場、静磁場、バイアス電場)の影響、ナノコイルの合成、電磁波吸収特性評価などを行い、以下の多くの新しい知見を得ている。①カーボンコイルの大量合成のために、原料導入多孔型反応管を考案し、最適合成条件を明らかにし、従来の50倍のコイル収量を可能にした。②外部電磁波及びバイアス電場照射がコイル収量及びモルフォロジーに大きな影響を及ぼすことを明らかにし、そのメカニズムを議論している。③カーボンコイルの成長メカニズムを明らかにした。④熱処理によりヘリングボーン構造のグラファイトコイルが得られることを明らかにした。⑤ナノコイルの合成の可能性を明らかにした。本論文では、これらの新しい知見を適切かつ詳細に記述すると共に、十分な議論・考察が行われている。これらの内容は、博士論文に値すると判定した。なお、論文の要旨は別紙の通りである。

## 最終試験結果の要旨

平成13年1月29日に学位論文の内容及びこれに関連した内容・事項について、口頭試問による最終試験を行った結果、合格とした。