

CO₂ レーザ照射による CNC 左/右巻きの分離と 極小の磁場発生装置への応用

所属：豊橋技術科学大学大学院工学研究科電気・電子情報工学系

助成対象者：須田 善行

共同研究者：水津 光司

松田 健一

概要

カーボンナノコイル (CNC) は螺旋構造をしたナノサイズの炭素繊維で、極小の磁場発生装置として応用が期待される。しかし現状では、CNC の左巻きと右巻きとを分離する技術が存在しないため実現していない。本研究では軸モード共鳴 (CNC ヘリシティに対する選択的な円偏光の共鳴現象) が存在するとされる赤外光を CNC に照射し、CNC の左/右巻きの分離検証実験を行うにあたり、CNC の孤立分散および硫酸を用いた触媒粒子等の除去による CNC の精製を行った。その結果、精製前に確認された CNC の先端に位置する触媒粒子は、精製後では確認されなかった。また、疎水性である二硫化炭素中では CNC は良好な孤立分散が示された。

abstract

Carbon nanocoil (CNC) is a nano-sized carbon fiber having a helical structure, and it is expected to be applied as a very small magnetic field generator. However, at present, it is not realized because there is no technique for separating CNC's left hand winding and right hand winding. In this study, CNC is irradiated with infrared wave, which is supposed to have axial mode resonance (selective circular polarization resonance

phenomenon to CNC helicity), and CNC left / right winding separation verification experiment is conducted. Before the experiment, CNC was purified by its isolation dispersion and the removal of catalyst particles by sulfuric acid. As a result, catalyst particles located at the tip of the CNC were removed after the acid treatment. In addition, good isolation of CNCs was obtained in carbon disulfide which is hydrophobic.

研究内容

1. 背景

CNC とはらせん形状をもつ炭素ナノ繊維のことであり，そのコイル直径は数百 nm から $1 \mu\text{m}$ 程度である．DNA，ウイルス，スピルリナ（藻類），皮膚内部の汗管など，自然界に存在する物質にはらせん形状をもつものが多いが，CNC は人工合成可能な世界最小のらせん状炭素繊維である．CNC のみが果たせる応用として，そのソレノイドコイル様形状からナノスプリング^[1]，ナノインダクタ^[2]，電磁波吸収体^[3]といった用途への開拓が長年期待されてきた．本研究室ではこれまでに CNC を高純度（80%以上）かつ大量（毎時 3 g）に合成できるシステムを作製し^[4]，CNC を燃料電池の触媒担持体^[5]，電気二重層キャパシタの活物質^[6]，電界電子放出素子^[7]として応用してきた．また，単一の CNC のばね特性や電気抵抗率を測定する系を構築し，その成果を報告してきた．しかし，1本の CNC がもつインダクタンスは fH オーダと見積もられ，既存の電子回路に用いるインダクタとしては適用が難しいこと，片持ち梁のように微細加工に適したばね構造があるため CNC ナノスプリングは Micro electro mechanical systems (MEMS) 分野に採用されない，などの壁にぶつかっている．一方，ナノ電磁石については単一の試料を透過型電子顕微鏡内で磁場測定したなどの研究結果が報告されている^[8]が，応用に関する本格的な検討はない．

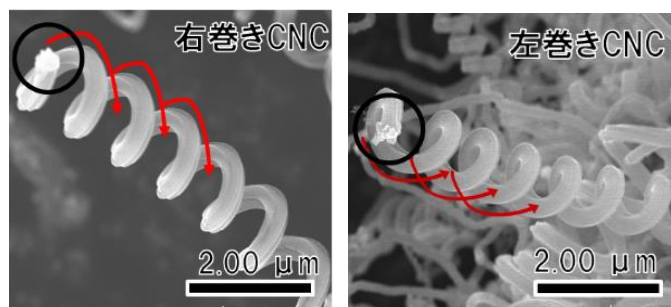


図 1. CNC の SEM 像（触媒粒子を黒円で囲む）

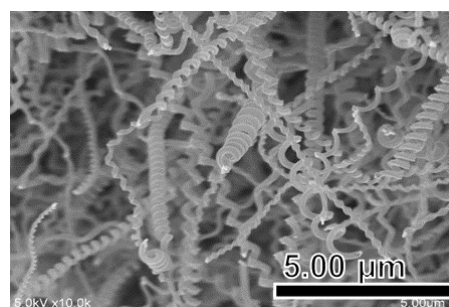


図 2. 合成された CNC の凝集体

また、図 1 に示すように、CNC には左巻きと右巻きとがあり、各々の割合は同程度である。左巻きか右巻きかは CNC 合成の起点となる触媒（図 1 内の円で囲んだ微粒子）に固溶された炭素が析出する際に決まり、現状では制御できない。このため、合成した CNC をそのまま集積して電流を流しても、CNC 同士が互いに逆向きの磁場を発生してしまい、強い磁場が得られない。左／右巻きを揃えた CNC を配向して集積できれば、磁束線の向きの揃った微小領域の強力な磁場発生素子としての応用が期待できる。

本研究では、極小の強力な磁場発生素子への応用に向け、赤外光の照射によって特定の巻きの CNC に磁場を発生させて、外部印加の不均一磁場でそれらの CNC のみを捕集するという原理を世界で初めて検証することを目的としている。

2. 目的

CNC は Fe や Sn といった金属触媒を用いて合成され、図 1 のように合成後に CNC の先端に残留する。そのため外部磁場を印加することで、触媒粒子とともに CNC が引き付けられ左巻きと右巻き関係なく捕集されてしまう。また、合成された CNC は図 2 のように絡み合った凝集体として存在する。そのため、溶媒である二硫化炭素 (CS_2) 中における CNC の孤立分散が必要である。

本報告書では、金属腐食の効果をもつ硫酸を用いて触媒粒子を除去し、CNC を精製すること、また各種の溶媒を用いて CNC を分散処理することで、 CS_2 への CNC の分散性の評価を行った結果をまとめる。

3. 実験・結果

3.1 硫酸を用いた触媒粒子等の除去による CNC の精製

CNC は研究室内で Fe-Sn 混合触媒を用いて化学気相合成 (CVD) 法によって合成した。

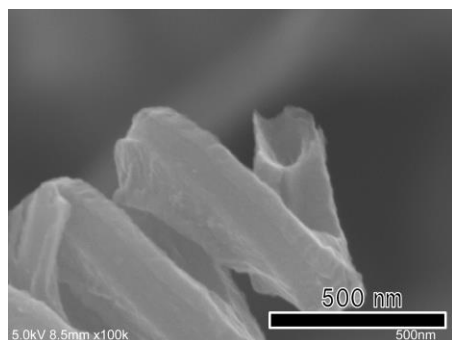


図 3. 硫酸処理後の CNC の SEM 像

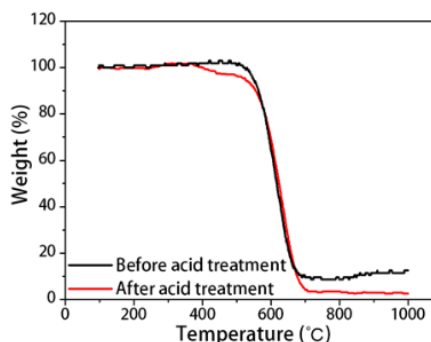


図 4. 硫酸処理前後の CNC の熱重量変化

合成した CNC を 5 M の硫酸に加え，30 分間超音波分散を行い，320℃に加熱したホットプレート上で 3 時間煮沸した^[9]．その後，CNC をろ過し，脱イオン水で数回洗浄，さらに濾過を行い，乾燥することによって硫酸処理 CNC を得た．

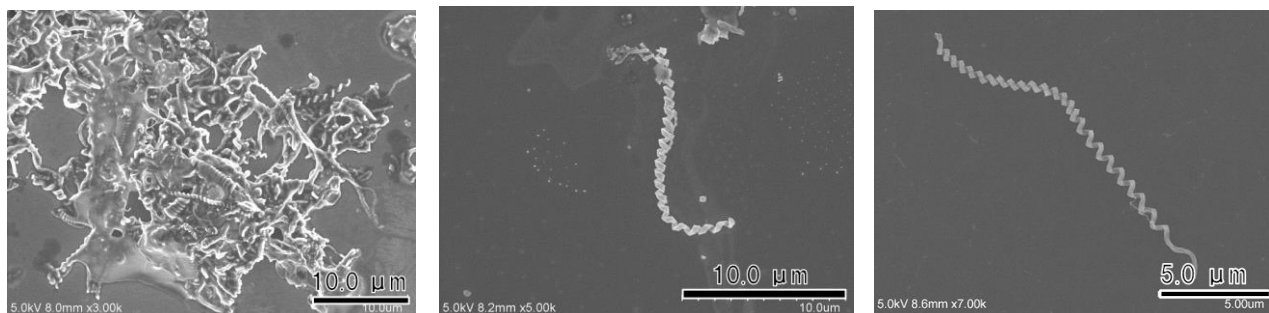
硫酸処理前後の CNC の SEM(走査型電子顕微鏡)像を図 3 に示す．硫酸処理前に確認された CNC の先端に位置する触媒粒子が除去できたことを確認した．

また，硫酸処理前後の CNC の熱重量分析(TGA)を行い，重量(%)より触媒等の残渣の重量比較を行った．図 4 に硫酸処理前後の CNC の重量変化の結果を示す．500-700℃における重量減少は CNC の燃焼によるもので，炭素は全て燃焼するので残渣は Fe/Sn であると判断できる．硫酸処理前の残渣が 12.5 %であるのに対し，硫酸処理後では 2.5 %となった．硫酸処理によって CNC から触媒粒子がほぼ除去された結果を得た．

3.2 分散性の評価

通常カーボン材料は疎水性の性質を示すため，溶媒には分散しない．そのため界面活性剤と呼ばれる親水基と疎水基両方の分子をもつ薬品を溶媒に混ぜることでカーボン材料を可溶させる^[10]．本実験では各種溶媒への分散性を評価するため，疎水性溶媒としてシクロヘキサン(C_6H_{12})，親水性溶媒としてエタノール中に界面活性剤であるデオキシコール酸ナトリウム(DOC)を混ぜた溶媒で前分散処理を行い，CNC/ CS_2 溶液の分散性を比較した．

各溶媒に CNC を添加したものを 90 min 超音波分散し，ろ過および洗浄した後に乾燥し，



前分散処理 CNC を得た．その後 CS_2 に添加しさらに 90 min 超音波分散を行った．比較のため，前分散処理を行わない CNC/ CS_2 分散液も作製した．

(a) エタノール/DOC 分散処理 (b) C_6H_{12} 分散処理 (c) 分散処理なし

図 5. CNC/ CS_2 分散液の SEM 像

得られた CNC/ CS_2 分散液から CNC を基板上に抽出し，SEM 観察した結果を図 5 に示す．エタノール/DOC により前分散処理したものはゲル状のようなものに覆われ，CNC の分散が

阻害され、凝集物が多く見られた。これはミセル化した界面活性剤が CNC 表面上に残留し、塊のようになって凝集したと考えられる。C₆H₁₂ で前分散処理を行ったものは、孤立分散した CNC は見られたもののその本数が少なかった。一方、前分散処理をしなかった CNC/CS₂ 分散液では、孤立分散をしている CNC が非常に多く見られた。また、本分散液の調製は超音波分散の時間が短いため、比較的コイル長の長い CNC が多く見られた。

今後の見通し

ただいま CO₂ レーザおよびネオジム磁石を有する磁気回路を立ち上げており、今後、分散処理および酸処理を行った CNC/CS₂ 分散液に対して CO₂ レーザ照射実験を行う。CNC の添加率、レーザのパワー等のパラメータを検討しながら、CNC の左/右巻き分離の観察を行う予定である。

- [1] T. Yonemura, Y. Suda, H. Shima, Y. Nakamura, H. Tanoue, H. Takikawa, H. Ue, K. Shimizu, Y. Umeda, “Real-time deformation of carbon nanocoils under axial loading”, *Carbon*, 83, 183 (2015)
- [2] S. Motojima, X. Chen, S. Yang, M. Hasegawa, “Properties and potential applications of carbon microcoils/nanocoils”, *Diamond & Related Materials*, 13, 1989-1992 (2004)
- [3] G. Kang, S. Kim, “Effect of incorporating carbon nanocoils on the efficiency of electromagnetic-wave shielding of carbon-nanomaterial composites”, *Applied Surface Science*, 380, 114-118 (2016)
- [4] Y. Suda, K. Maruyama, T. Iida, H. Takikawa, H. Ue, K. Shimizu, Y. Umeda, “High-yield synthesis of helical carbon nanofibers using iron oxide fine powder as a catalyst”, *Crystals*, 5, 47-60 (2015)
- [5] Y. Suda, Y. Shimizu, M. Ozaki, H. Tanoue, H. Takikawa, H. Ue, K. Shimizu, Y. Umeda, “Electrochemical properties of fuel cell catalysts loaded on carbon nanomaterials with different geometries”, *Materials Today Communications*, 3, 96-103 (2015)
- [6] 泉 陽嵩, 須田 善行, 滝川 浩史, 田上 英人, 植 仁志, 清水 一樹, “カーボンナノコイルを用いた電気二重層キャパシタの作製と高スキャンレートにおける充放特性”, *電気*

学会論文誌 A, 133, 12, 660-667 (2013)

- [7] Y. Hosokawa, Y. Shinohara, M. Yokota, H. Shiki, Y. Suda, S. Oke, H. Takikawa, T. Ina, M. Morioki, Y. Fujimura, T. Yamaura, S. Itoh, K. Miura, “Filament discharge enhances field emission properties by making twisted carbon nanofibres stand up”, Journal of Physics D: Applied Physics, 41(20), 205418 (5 pages) (2008)
- [8] K. Yamamoto, T. Hirayama, M. Kusunoki, S. Yang, S. Motojima, “Electron holographic observation of micro-magnetic fields current-generated from single carbon coil”, Ultramicroscopy, 106, 314-319 (2006)
- [9] S. Z. Mortazavi, A. J. Novinrooz, A. Reyhani, S. Mirerashadi, “Effects of acid treatment duration and sulfuric acid molarity on purification of multi-walled carbon nanotubes”, Central European Journal of Physics, 8(6), 940-946 (2010)
- [10] L. Vaisman, H. D. Wagner, G. Marom, “The role of surfactants in dispersion of carbon nanotubes”, Advances in Colloid and Interface Science 128-130, 37-46(2006)

本助成に関わる成果物

[ポスター発表]

題目：硫酸を用いた F/Sn 金属触媒除去によるカーボンナノコイルの精製

学会：第 79 回応用物理学会秋季学術講演会，18p-PB3-34(2018.9.18-21)

発表者：松尾 竜世，針谷 達，谷本 壮，滝川 浩史，水津 光司，松田 健一，須田 善行