

論文 / 著書情報
 Article / Book Information

題目(和文)	メカノケミカル反応による炭素?金属および炭素?有機ヘテロ界面の接合に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	本塚智
Author(English)	Satoshi Motozuka
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第9273号, 授与年月日:2013年9月25日, 学位の種別:課程博士, 審査員:田中 順三,坂井 悦郎,篠崎 和夫,武田 博明,生駒 俊之
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9273号, Conferred date:2013/9/25, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

平成 25年 9月

東京工業大学 理工学研究科 材料工学専攻

博士論文

題目

メカノケミカル反応による
炭素-金属および炭素-有機
ヘテロ界面の接合に関する
研究

学籍番号：11D06059

本塚 智

Abstract

The chemically-bonded hetero-interfaces of carbon–metal, carbon–organic material or inorganic–organic material were prepared by mechanochemical solid-state reactions using a centrifugal ball mill. It was shown that the mechanochemical reactions were controlled by shear stress generated at the hetero interfaces. (*Chapter 1*) Homogeneous α -iron particles were obtained by milling under argon gas atmosphere to be milling equilibrium, and the particles were subsequently milled under oxygen gas atmosphere to produce thin oxide layers on the surfaces. The oxide layers at an initial oxidation stage consisted of Fe_3O_4 -like structure with a few nanometers in thickness, and it was shown that unpaired electrons existed in the oxide layers from ESR measurements. (*Chapter 2*) The resultant iron oxide surfaces were mechanochemically reacted with methane gas to investigate an interfacial dissociative reaction. Methyl radical and hydrogen gas generated from CH_4 resulted in the formation of Fe-O-CH_3 bonding on the iron oxide surfaces. (*Chapter 3*) The mechanochemical reaction between the oxidized iron and graphite particles was investigated. By using the iron particles with the thin oxide layer, C–H bonding at graphite edge site dissociated similarly to the case of CH_4 gas; Fe-O-C bonding newly formed at the interface between the iron oxide layer and the graphite particle. The composite particles obtained were homogeneous, and the amount of graphite dropped off from the composite after super sonication treatment was 85% less than that observed for a commercial iron/graphite composite. (*Chapter 4*) In order to apply the mechanochemical process to various hetero interfaces, carbon fiber and nylon-6 composites were prepared. Defects mechanochemically introduced on the carbon fiber reacted with nylon-6, and C–N–C bonding formed between the carbon fiber and nylon-6. This result suggested the formation of novel carbon fiber reinforced plastics with thermoplastic. Furthermore, the composite of hydroxyapatite and hydroxyquinoline was prepared by the mechanochemical reaction and Ca–O–C bonding formed at the interface between hydroxyapatite and hydroxyquinoline. The resultant composite exhibited green photoluminescence attributed to metal–ligand charge transfer. (*Chapter 5*)

In summary (*Chapter 6*), the hetero interfaces of carbon–Fe, carbon–plastic and ceramics–organic material with chemical bonds were prepared using the mechanochemical reactions, and reaction processes were proposed.

目次

第一章	序論	
1-1.	粉末冶金の原料粉と製造法	1
1-2.	鉄粉と黒鉛の接合技術の現状	3
1-3.	界面接合バインダの問題と課題	4
1-4.	鉄粉と炭化水素化合物の接合界面形成のための材料表面の制御技術	5
1-4-1.	種々の鉄—酸素化合物	5
1-4-2.	鉄—酸素化合物と炭化水素の反応	6
1-4-3.	炭素材料の表面改質	8
1-5.	メカノケミカル反応	10
1-5-1.	原理と特長	10
1-5-2.	材料の表面構造と化学結合の制御技術	13
1-6.	界面接合反応の理論計算法	14
1-6-1.	計算法の現状と課題	14
1-6-2.	Discrete Variational (DV)-X α 法	17
1-7.	本論文の意義と目的	19
1-8.	本論文の構成	20
1-9.	参考文献	22
第二章	鉄粒子の粉砕挙動と表面酸化層の形成	
2-1.	諸言	40
2-2.	実験方法	41
2-2-1.	試薬	41
2-2-2.	粉砕平衡状態の鉄粒子の作製	41
2-2-3.	鉄粒子表面への酸化層の形成	42
2-2-4.	評価・解析	42
2-3.	結果および考察	44
2-3-1.	メカノケミカル反応による粉砕平衡状態の鉄粒子の作製	44
2-3-2.	鉄粒子表面への酸化層の形成	46
2-3-3.	酸化層の形成メカニズムと化学モデル	51
2-4.	結言	53
2-5.	参考文献	53

第三章	酸化層表面とメタンの界面反応の解明	
3-1.	諸言	78
3-2.	実験方法	79
3-2-1.	試薬	79
3-2-2.	酸化層表面とメタンのメカノケミカル反応	79
3-2-3.	界面反応の Discrete Vibrational X α (DV-X α) 分子軌道計算	80
3-2-4.	評価・解析	81
3-3.	結果および考察	83
3-3-1.	酸化層表面とメタンの反応	83
3-3-2.	DV-X α 法によるメタンの界面反応メカニズムの解明	86
3-3-3.	酸化層が C-H 結合に与える効果	88
3-4.	結言	89
3-5.	参考文献	89
第四章	酸化層表面と黒鉛の界面接合の制御	
4-1.	諸言	102
4-2.	実験方法	103
4-2-1.	試薬	103
4-2-2.	黒鉛の粉砕	104
4-2-3.	酸化層表面と黒鉛のメカノケミカル反応	104
4-2-4.	界面反応の DV-X α 分子軌道計算	104
4-2-5.	評価・解析	105
4-3.	結果および考察	107
4-3-1.	黒鉛の構造変化	107
4-3-2.	酸化層表面と黒鉛のメカノケミカル反応	109
4-3-3.	DV-X α 法による界面反応メカニズムの解明	114
4-3-4.	界面接合強度の評価	114
4-4.	結言	115
4-5.	参考文献	115
第五章	炭素化合物のヘテロ界面の接合	

5-1.	諸言	140
5-2.	実験方法	143
5-2-1.	水酸アパタイトナノ結晶とヒドロキシキノリンの接合	143
5-2-1-1.	試薬	143
5-2-1-2.	水酸アパタイトナノ結晶の合成	143
5-2-1-3.	水酸アパタイトナノ結晶とヒドロキシキノリンの メカノケミカル反応	143
5-2-1-4.	DV-X α 分子軌道計算による界面状態の解析	145
5-2-1-5.	評価・解析	145
5-2-2.	界面活性剤／ナノポーラスシリカ複合粒子と アントラセンの反応	146
5-2-2-1.	試薬	146
5-2-2-2.	界面活性剤／ナノポーラスシリカ複合粒子の合成	146
5-2-2-3.	界面活性剤／ナノポーラスシリカ複合粒子と アントラセンのメカノケミカル反応	146
5-2-2-4.	評価・解析	148
5-2-3.	炭素繊維とナイロン6の接合	
5-2-3-1.	試薬	149
5-2-3-2.	炭素繊維とナイロン6のメカノケミカル反応	149
5-2-3-3.	評価・解析	150
5-3.	結果および考察	151
5-3-1.	水酸アパタイトナノ結晶と ヒドロキシキノリンの反応	151
5-3-1-1.	各材料の構造制御と界面接合反応	151
5-3-1-1.	界面接合による光機能化	152
5-3-1-1.	界面状態の解明	153
5-3-2.	界面活性剤／ナノポーラスシリカ複合粒子と アントラセンの反応	155
5-3-2-1.	各材料の構造制御と界面反応	155
5-3-2-2.	界面反応による高効率発光化	155
5-3-3.	炭素繊維とナイロン6の接合	157
5-3-3-1.	粉碎による各材料の構造変化	157

	5-3-3-2.	炭素繊維とナイロン6の界面化学結合の形成	159
	5-4.	結言	161
	5-5.	参考文献	162
第六章		総括	
	6-1.	総括	200
	6-2.	課題と展望	203
	6-3.	参考文献	203
研究業績			206
謝辞			214

第一章

序論

1-1. 粉末冶金の原料粉と製造法

粉末冶金は、材料加工法のひとつであり、鑄造や塑性加工などの金型を用いる素形材加工技術に分類される [1, 2]。その加工技術の微視的な特徴として、粉末原料界面の原子の熱的な拡散によって、原子レベルの接合界面を形成するため、材料の融点より低い温度で金属結合を得られる点が挙げられる。例えば、鉄の融点は 1538 °C であるが、粉末冶金法では 1000 °C での焼結によって、金属結合が得られる。そのため、粉末冶金は加工に必要な熱エネルギーが小さく、鉄を代表とする融点の高い材料の加工法として、融解を必要とする鑄造よりも優れた手法である。

粉末冶金に用いられる原料粉は、鉄系と非鉄系に分類される。非鉄系には銅、スズ、銀、ニッケル、コバルト、アルミ、チタン、タングステン、モリブデンが挙げられる。このように多様な原料粉が、粉末冶金では使われているが、国内における原料粉の消費量約 100,000 t の 90% 以上は鉄系で占められている [3]。従って、鉄系粉末の製造技術に関する研究開発は粉末冶金技術において重要である。

図 1.1 に粉末冶金の製造工程を示す。まず、各種金属の原料粉が製造され、その純度および粒度調整が行われる。次に、添加元素粉が混合される。得られた粉末は、成形用の押し型に充填された後、圧縮成形され圧粉体となる。最後に得られた圧粉体を焼結し、製品を得る。焼結は、焼結体を構成する粒子群の粒子表面自由エネルギーが高い状態から、熱エネルギーの供給によって、エネルギーのより低い安定な状態に移る現象である。その結果として、金属粒子間の結合は、圧縮成形による粉末の機械的な噛み合いによる結合から、金属結合へ移行する [1]。この結合を変化させる過程で融解を必要としないため、粉末冶金は鑄造と比較して、加工に必要なエネルギーが小さいというメリットを有する。一方、融解した金属の流動による添加元素の分布の均一化作用が期待できないというデメリットも有する。従って、混合工程で添加元素粉を原料粉中に均一に分布させることは、粉末冶金の製造工

程において重要である。

粉末冶金で用いられる原料粉の製法は、表 1.1 のように機械的手法と化学・電気化学的手法に大別でき、金属の種類や所望の粉末形状を考慮して決定される [4]。粉碎は、圧力、衝撃力、せん断力などによって材料を破壊して小片に破断していく方法である。金属粉は延性が高いため、粉碎によって原料粉に作用する力は、主に粉末の引き伸ばしに費やされ、効率よく粉末を破断できない。そのため、粉末冶金用の金属粉の製造には、あまり適用されない。アトマイズ法は、熔融状態の金属を、アルミナ製のノズルから 2~8 気圧の圧縮空気と共に吹き込んで粉化する方で、ノズルの大きさや空気圧を調整することによって、粒子の大きさや粒度分布の制御が容易である。従って、純金属から合金まで幅広い材料に適用されている。化学・電気化学的手法である析出法は、化学反応を利用して材料を沈殿させた後、乾燥して粉末を得る方法である。カルボニル法は、各種金属カルボニルを熱分解して粉末を得る方法である。還元法は酸化鉄の粉炭による還元反応を利用して粉末を得る方法である。日本の鉄系粉末冶金の多くが依存しているヘガネス鉄粉 [4] は、この還元法によって製造されている。電解還元法は、電解浴の陰極上の電析により粉末を得る方法である。このように様々な原料粉の製法が用途に応じて選択されているが、いずれの製法においても、成形用の型に原料粉を隅々まで行き渡らせるために必要な粉体の流動性を確保するために、粒子は球状で粒径 50 μm 程度に調整される。

1-2. 鉄粉と黒鉛の接合技術の現状

1-1 で述べた各種製法から得られた金属粉末は、焼結体に所望の性能を与えるために添加元素粉を加える。鉄粒子の場合は、焼結後の製品強度を高めるために黒鉛を混合してから焼結する。これによって焼結体の組織が高強度なパーライト相となるためである。この鉄/黒鉛混合粉末の問題として、鉄の比重 7.8 g/cm^3 に対して黒鉛の比重は 2.4 g/cm^3 と、その差が極めて大きく、鉄粒子の粒径が 50 μm 程度であるのに対して、黒鉛粒子は 5 μm 程度と小さいため、輸送の際や成形中の振動により、黒鉛粒子が鉄粒子の間を容易に移動し、成形機の原料粉末タンク中で偏析と呼ばれる比重分離を生じることが挙げられる。具体的には、黒鉛の場合、原料粉末タンク中で、比重の軽い黒鉛が、粉体上部に浮かび上がる。そのため、タンクの底から粉体を成形型に排出する場合、排出の後期に黒鉛の濃度が高くな

る [5]。鉄系合金において黒鉛濃度は、材料の特性に強く影響する。従って、構造材料であれば、機械的特性が大きく変動し、磁性材料や機能性材料であれば、意図しない組織の析出や消失により、その特性が大きく損なわれる。すなわち、この偏析現象の防止は、粉末冶金法によって材料の所望の機能を発現させるために、極めて重要である。

この偏析を防ぐために偏析防止粉が考案された。現在実用化されている鉄粒子の偏析防止粉を、界面接合機構の観点から分類すると、プレアロイ型鉄粉 [7]、拡散型鉄粉 [8]、有機バインダによる接合型鉄粉 [6, 9]に大別される。プレアロイ型鉄粉は、熔融状態の鉄に黒鉛を代表とする合金元素を添加した後、アトマイズ法で製造される。添加元素は、鉄中に固溶しているため、偏析は生じなくなる。拡散型鉄粉 [8]は、純鉄粉と、より粒径の小さい添加元素粉を混合し、熱処理することで両者の界面近傍で相互拡散を誘起する方法である。有機バインダによる接合型鉄粉は、母粒子表面に子粒子を有機バインダによって接合したものである。有機バインダと金属表面の各種官能基間での水素結合や化学結合、疎水性相互作用によって界面結合が形成されている。これら三つの分類の中で、プレアロイ型鉄粉によって形成された黒鉛/鉄複合粉は、元素の固溶強化のため [8]、粒子の硬度が高く、拡散型及び有機バインダによる複合鉄粉は、粒子の硬度が低いという特徴がある。

図 1.2 に成形中の粉体を構成する粒子の形状変化の概要図を示す。低硬度の粒子は、加圧によって塑性変形し、粒子同士の接触面積が上昇し、アンカー効果によって、効率的に接合強度が高まる。そのため、加圧後に得られる圧粉体の強度は高く、焼結体の密度も高くなる。一方、高硬度の粒子は、塑性変形量が小さいため、接触面積の増加は小さく、アンカー効果によって得られる接合強度が低い。そのため、圧粉体の強度は低く、焼結体の密度も小さくなる。以上より、プレアロイ型鉄粉は、圧粉体の強度の低下と、焼結体の密度低下を伴う [4]。従って、金属粉と添加元素粉の接合技術としては、硬度の上昇を伴わない、拡散型及び有機バインダによる接合技術が、粉末冶金に適している。

拡散型鉄粉では添加元素粉として、ニッケル、銅、モリブデン等が使われる。これらの金属は拡散係数が互いに異なるため、ある温度で拡散処理をした際に、拡散速度の差異が生じる。そのため、特定の合金元素の拡散が過度に進行し、合金化して硬度が上昇し、得られる偏析防止粉の圧縮性を低下させる、あるいは逆に拡散が不十分で必要な接合強度を得られず、偏析が生じてしまうといった問題が生じる [10]。さらに、鉄粉と黒鉛粉の組

み合わせの場合は、黒鉛を効率よく鉄に拡散させるために、炭素原子の固溶限の高いオーステナイトに鉄を相変態させる必要があり、この場合 1184 K [11]まで加熱する必要がある [12]。この温度では鉄粉同士の焼結が進んでしまうため、黒鉛に対して熱拡散法を偏析防止技術として適用することは困難である。従って、添加元素による焼結体の組成及び組織制御の精密性の観点からは、有機バインダ法が金属粉と黒鉛の接合技術として最も優れた方法である。

1-3. 界面接合バインダの問題と課題

有機バインダとして用いられる有機化合物としては、スチレン・ブタジエン・イソブレン等をモノマーとするスチレン系共重合体が挙げられる [13]。これらは、黒鉛の接合強度に優れ、かつ、接合後の複合粒子同士の凝集を生じないため、多用されている [9, 13]。より強力な接合界面を得るために、各種カップリング剤を使う方法が提案されている。シランカップリング剤は、鉄とエポキシ系接着剤の間にシリコン-酸素原子を末端とする各種官能基による接着促進層を形成する。そのため、その希薄水溶液が鉄鋼材料の接着用表面処理剤として使用されている [14-16]。ポリカルボン酸系カップリング剤はエポキシ、ウレタン、アルキッド系樹脂に対して耐湿接着性の向上を促す [17]。更に、チオール系カップリング材によるエポキシ系樹脂の密着性向上も検討されている [14]。以上のように、種々の有機バインダが研究、実用化されているが、これらは揮発性有機化合物(VOC: Volatile Organic Compounds)であり、環境・エネルギー問題の原因になっている。

図 1.3 に大気中の光化学オキシダントと SPM (Suspended Particulate Matter : 浮遊粒子状物質) の生成における VOC の反応メカニズムを示す。大気中の VOC を含む有機化合物と窒素酸化物の混合系が、太陽光 (特に紫外線) 照射により化学反応を生じ、その生成物として、光化学オキシダントは生成する。また、大気中の VOC が化学反応し、その反応生成物が凝集することで、二次的に SPM が生成する。窒素酸化物や硫黄酸化物からも二次的に無機系の SPM が生成するが、この反応にはオゾンが関与している。VOC は窒素酸化物からのオゾン生成反応の平衡をオゾン側に移動する作用を持つ。その結果として、VOC がオゾンの生成量を増加させ、このオゾンが無機系の SPM を増加させるため、VOC は無機化合物由来の SPM の生成にも関与している [22]。これら VOC から誘起・生成される光化学オキ

シダント及びSPMは、呼吸器や粘膜に炎症を生じるため、VOCの使用に関しては、法令により様々な制限が課せられる。

大気汚染防止法では、光化学オキシダントおよびSPM生成の抑制の観点から、工場からのVOCの排出濃度の管理や排出量の抑制が求められている。さらに、VOCが、その製造工程において作業者が吸引することで呼吸器、神経系、血液系の障害の原因となる [18-21]。従って、労働安全衛生法でも、適切な局所排気装置を設けるなどにより安全な作業環境を構築することが求められている。これらの対策を取るためには、多額のコストが必要となるため、VOCの削減、もしくは全く用いないプロセスが求められている。さらに、粉末冶金の場合、焼結の際、有機バインダの酸化分解が必要であるために、余分な熱エネルギーが必要とされる。さらに、その過程で生じる灰分や炭素分が炉内を汚染する。従って、VOCである有機バインダを用いない界面接合法のニーズが高まっている。

1-4. 鉄粉と炭化水素化合物の接合界面形成のための各材料表面の制御技術

1-4-1. 種々の鉄—酸素化合物

図 1.4 に代表的な鉄—酸素化合物とその構造を示す。FeO はウスタイト(wustite)とよばれ岩塩構造をとる。FeO 中で、鉄原子は二価の陽イオンとして存在する。この二価の鉄イオンのイオン半径 [23]が大きいと、全ての八面体サイトに二価の鉄を収めると、結晶構造が大きくゆがむ。そのため、FeO は量論組成では生成しにくく、鉄の欠陥を含むものが一般的であり、鉄と酸素の比においてFe_{0.84}OからFe_{0.95}Oの幅を持つ不定比化合物である [24, 25]。Shaikhutdinov ら [26]によればPt(111)面状に成長させた α -Fe₂O₃(111)およびFe₃O₄(0001)表面では水分子が解離吸着を示すのに対して、FeO(111)表面上では水分子は物理吸着を示すにとどまる。すなわち、FeO 表面は、他の酸化鉄層に比べて化学的に不活性 [26, 27]で表面反応への応用研究はなされていない。

α -Fe₂O₃はヘマタイト(hematite)と呼ばれ、コランダム構造をとる。この構造は、*c*軸方向に延びた3個の八面体サイトのうち、2個をFe³⁺が占める構造になっている。この場合、八面体が陽イオンで多少歪んでも、空席の八面体サイトの部分で、構造を緩和して安定化できる。そのため、ヘマタイトは化学的に安定である [28]。表面においては光触媒特性を持ち、酢酸(CH₃COOH)をメタンに、酪酸(CH₃(CH₂)₂COOH)をプロパンに分解できること知

られている [29]。

Fe_3O_4 はマグネタイト(magnetite)と呼ばれ、正確には $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$ と書き、二価と三価の鉄イオンを含む混合酸化物で、逆スピネル型構造をとる。マグネタイトにおいて酸素の八面体サイトの半分が全ての Fe^{2+} と、残り半分が Fe^{3+} によって占められ、その他の Fe^{3+} は四面体サイトに入る [24]。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ と共に触媒作用が知られており、一酸化炭素を酸化させて二酸化炭素と水素を生成する際に、触媒として作用する [29]。

炭化水素との反応に関連の深い鉄-酸素化合物として、モノオキシゲナーゼと呼ばれる金属酵素が挙げられる。中でも近年注目が集まっているのが、強固な C-H 結合を持つメタンすらも解離させ、メタノールに酸化させるメタンモノオキシゲナーゼ(MMO: Methane Mono-Oxygenase) である。MMO はメタンを唯一の炭素源とするメタン資化細菌に含まれる金属酵素である。これまでに2種類のメタン資化細菌から単離され、3種類のたんぱく質から構成される複合タンパク質であることが明らかにされている。これら3成分が結合することによって、酸素分子を還元的に活性化してメタン改質反応を実現している [30]。その活性中心は二核の Fe^{3+} で構成されており、六配位構造を取っている [31]。

以上のように、種々の構造を持った鉄-酸素化合物が存在するが、局所的な構造としては、共通して八面体・六配位構造もしくは、四面体・四配位構造をとっており、この構造が鉄-酸素化合物として化学的に安定である理由と考えられる。さらに、この配位構造を制御することで、鉄-酸素化合物の表面反応性を高めることができると考えられる。

1-4-2. 鉄-酸素化合物と炭化水素の反応

鉄-酸素化合物における表面反応性は、原子スケールにおける表面構造の違いに強く影響を受ける。その表面構造を系統的に制御することが難しく、表面構造が反応に及ぼす効果の理解は、いまだ基礎的研究に留まっており [32]、実用に至っていない。1979年に Kungら [33]は、シス-2-ブテン(*cis*-2-butene: C_4H_8)、ブタジエン(butadiene: C_4H_6)、二酸化炭素を反応プローブとして、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 表面における吸着、及び、昇温脱離法による脱着特性を解析している。その結果、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 表面には、ブテンをブタジエンに酸化させるサイト、ブテンやブタジエンを二酸化炭素に燃焼させるサイト、ブテンを異性化させるサイトが存在することを解明した。しかし、当時の分析技術では、反応とサイトの対応関係までは解明できな

い。近年の表面分析技術の発達に伴い、超高真空中で $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の表面構造を走査型トンネル顕微鏡で規定することで、これが可能になっている [26, 34 – 37]。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 表面に水分子を吸着させたところ、水分子は解離吸着を示し、その鉄サイトには OHが、酸素サイトには H^+ が吸着していることが示唆された。同様にしてエチルベンゼン(Ethylbenzene: $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5$)を吸着させたところ、解離吸着を示し、スチレン(Styrene: $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_3$)が生成された。このことは、酸素原子が反応点として作用し、炭化水素の水素原子を引き抜いていることを示唆している。

図 1.5 に、鉄-酸素化合物である MMO(メタンモノオキシゲナーゼ)における、メタンのメタノールへの酸化反応メカニズムを示す [38 – 40]。MMO では、二核鉄活性中心が酸素分子と反応し、中間体を形成する。この時、鉄は酸素に電子を与え、 Fe^{2+} から Fe^{3+} に変化する [41, 42]。このとき酸素は二核鉄に対称に結合していることが知られている[43, 44]。この中間体は、さらに結合状態を変化させた後、基質のメタンに対して、直接的な反応性を示すと考えられている。その結果、メタンは酸素原子に水素を引き抜かれ、周囲の水と反応してメタノールに酸化されると考えられている。以上のように、種々の鉄-酸素化合物に対して、炭化水素との反応機構が提案されているが、例示したように、いずれの場合も、その反応点を見出すことが機構解明の上では不可欠であり、種々の方法でその定量が試みられる。

図 1.6 に、表面に反応点を有する代表的な固体酸化物であるアルミナ表面の模式図を示す。固体表面の反応点の定量においては、メチルオレンジ [48] やフェノールフタレイン [48] を用いた指示薬法が用いられる。アルミナの構造は、 Al^{3+} と O^{2-} が交互に連鎖した原子の繋がりから構成されており、Al と O の各原子間はイオン結合と共有結合の混在した結合で結ばれている。表面ではその結合に不連続な点が多く形成され、O が露出した点、Al の配位不飽和による $\text{Al}^{\delta+}$ が形成された点が存在する。これらが反応点として機能する。この反応点の定量にはメチルレッド [49]が用いられる。すなわち、アルミナの白色粉末の懸濁液中に、メチルレッド指示薬を入れることで、アルミナ表面の酸点の働きにより、指示薬の酸性色である赤色に変色する。すなわち、固体の表面の色で判別が可能である。しかし、これらは着色した固体には適用できず、さらに、色で判別するため、実験系によっては *in situ* 分析が困難である。そこでアンモニアのような気体分子を反応点に吸着させ、その後、昇

温脱離させ、脱離量と脱離温度から反応点を定量する方法もある[50]。その他に、メチレンブルー法 [45]、クマリンプローブ法 [46]、Weissler 法 [47] など用途に応じて使われる。しかし、いずれの手法においても、実際の反応では、各種サイトの相互作用や、異種分子の吸着による阻害作用等のため、反応点の量と実際に反応する炭化水素量は異なる。そのため、有効な炭化水素の反応点の定量には、炭化水素を反応プローブとして用いる方法が、最も精度が高い。プローブとしては、常温で気体であるために系への導入および、均一拡散が容易で、さらに構造が単純であるために、分析も容易となるメタン(methane: CH₄)、エタン(ethane: C₂H₆)、アセチレン(acetylene: C₂H₂)等が有効であると考えられる。

以上より、鉄-酸素化合物と炭化水素の反応においては、鉄-酸素化合物表面の酸素原子による水素引き抜き作用が重要であり、その反応を制御し、反応を効率化させるためには、水素引き抜きを誘起する表面の設計と、反応点の定量を代表とする、表面反応の観測が重要である。しかし、その表面設計および観測技術は未だ確立されておらず、鉄-酸素化合物の表面設計と反応に関する研究が必要であると考えられる。

1-4-3. 炭素材料の表面改質

炭素原子は4個の対電子を持ち、sp¹、sp²、sp³の3種類の混成軌道を取る [37] ため、これまでに多くの同素体が発見されてきた。具体的には sp¹ 結合したカルビン、sp² 結合した黒鉛(グラファイト)、sp³ 結合したダイヤモンドが挙げられる [51]。黒鉛は sp² 結合による炭素系材料であり、その基本構造は、図 1.7 に示すような炭素原子の同士の sp² 共有結合による、六員環構造の積層構造である。層間はファンデルワールス力で結合しており、結晶系は六方晶系に属し、格子定数は a₀=0.246 nm、c₀=0.670 nm である [52, 53]。構造の末端は、水素原子や各種官能基で修飾され、化学的に安定化する [54-57]。そのため、その表面の反応性を高めるためには、加熱等による末端基の除去や、新生末端の形成による表面改質によってラジカル種を形成すること [55] が有効である。一方、構造の表面、すなわちベーサル面は、化学的に安定で反応性が低い。炭素材料の中でも炭素繊維は、構造が繊維方向に伸びた構造になっており、末端基が少なく、繊維表面にはベーサル面が配向している[58]。炭素繊維と樹脂の複合材料であり、優れた機械特性を持つ炭素繊維強化樹脂(CFRP: Carbon Fiber Reinforced Plastics)は、炭素繊維と樹脂の界面化学結合の強度に、機械特性が強

く依存している。しかし、その界面となる繊維表面は不活性なベール面であり、その反応性を高める手法が研究されてきた。

最初に試みられた表面の反応性の向上手法は、電解酸化による表面改質法である [100]。これは炭素繊維を陽極として、硝酸や過マンガン酸塩等の電解液中を通過させて、その表面を酸化エッチングする方法である。ラジカル化した電解液中のイオンが、炭素繊維表面の C-C 結合を切断して、表面にラジカル種を形成し、電解液由来の表面官能基を付与する [59]。この方法は、電解液の組成や浸漬時間、電圧等により、表面官能基の種類や量を制御できる [60, 61]。しかし、廃電解液の環境負荷が高いため、ドライプロセスによる表面改質法が研究されるようになった。

半導体材料などの表面改質法として提案されたプラズマ処理は、プラズマ化したアンモニアやフッ素、酸素、アルゴン中の、イオンやラジカルによって炭素繊維表面の C-C 結合を切断して、ラジカル種を形成し、雰囲気由来の官能基を形成する方法である [99]。表面改質状態は、プラズマの種類と炭素繊維の種類に依存する。例えば、空気中でのプラズマ処理を PAN 系の炭素繊維に対して施した場合、ヒドロキシル基とカルボキシル基を形成することができる。一方、ピッチ系炭素繊維に対して施した場合、ヒドロキシル基のみを形成することができる [62]。その他に、電子線照射による改質手法も報告されている [122]。これらの手法は、環境負荷の低い表面改質法として、研究が進んでいるが、装置が大掛かりでエネルギーコストが高い問題がある。

以上で挙げたいずれの表面改質法も、黒鉛の構造を構成する炭素原子間の化学接合を切断し、各種官能基を結合させている。一方、1-4-2 で述べたように、鉄-酸素化合物と炭化水素の反応においては、鉄-酸素化合物表面の反応性の高い酸素原子によって、炭化水素の水素引き抜きが誘起されることを示した。この水素引き抜き作用は、その電子状態の相似性から、炭化水素だけでなく、黒鉛の反応においても、誘起することが可能と考えられる。すなわち、鉄-酸素化合物中の反応性の高い酸素原子によって、黒鉛の末端を修飾する水素原子を引き抜き、黒鉛の構造の末端にラジカル種を形成できると考えられる。さらに、酸素原子は、炭素と化合物を作ることからも明らかなように、鉄と黒鉛の両方に対して親和性が高い。従って、鉄粒子は、反応性を高められた表面の鉄-酸素化合物を介して炭素系材料(黒鉛)と相互作用し、接合界面を形成できると考えられる。

1-5. メカノケミカル反応

1-5-1. 原理と特長

メカノケミカル反応の原理を図 1.8 に示す。材料に粉碎操作を継続すると、新生表面の増大に伴い表面エネルギーが増大する [63, 68, 69]。同時に共有結合性を持つ材料の場合、結合相手を失った原子が増加し、これらはダングリングボンド(不対電子)を有しているため、反応性が高く、異種材料と容易に反応する [63]。また、表面近傍の結晶格子にはひずみが蓄積され、その結果、空孔形成エネルギーや弾性エネルギーが増大する [64]。これらが緩和する過程において、相転移や異種材料との反応が生じて、吸着や化合物形成が生じる [65, 66]。メカノケミカル反応とは、このような固体、あるいは液体材料に種々の形式、例えば圧縮、せん断、摩擦、延伸、曲げ、衝撃等で加えられた機械的エネルギーが誘起する、材料の物理化学的性質の変化や、材料を取り巻く液体や気体の化学反応である [66]。

図 1.9(a-e)に、鉄と黒鉛を例に、メカノケミカル反応プロセスを示す。鉄の場合、図 1.9(a)に示すように、表面は酸化鉄、水酸基、吸着水分子で覆われている [67, 68]。粉碎によってこれら表面の各種化合物は除去され、鉄の結晶相がむき出しとなった、反応性の高い新生表面が形成される。酸素雰囲気中で粉碎する場合、粉碎で導入されたひずみが緩和する過程で、酸素原子が内部に拡散し、図 1.9(b)に示すように、酸化鉄が形成される [67]。その酸化鉄の結晶構造は、ひずみと表面形成による原子配列の周期性の途絶によって、不規則構造にすることが可能であると考えられる。黒鉛の場合、図 1.9(d)に示すように、分子末端が、水素原子や各種官能基によって修飾され化学的に安定化している [54 - 57]。これらが粉碎されることで、図 1.9(e)に示すように新生表面が形成され、結合相手を失った炭素原子が形成されると考えられる。

メカノケミカル反応を誘起させるには、多くの場合、粉碎機が用いられる [70 - 72]。その中で最も多用されるのが、ボールミルである。ボールミルは、材料を入れた容器に粉碎媒体として各種材料のボールを入れ、容器と共に運動を与えることで、ボールの運動エネルギーを粉碎エネルギーとして材料に伝達し、反応を誘起する。ボールミルには、本研究で用いた遠心式 [73] の他に、振動式 [74]、遊星型 [75] などがある。また、アトライタと呼ばれる、粉碎容器内のブレードを高速回転させることで材料を粉碎させる装置もある [76]。メカノケミカル反応は、その原理から明らかなように、粉碎で材料に与えられる力学作用

によって制御される。力学作用の制御因子としては、粉砕機の粉砕力の発生機構、粉砕機の運転速度、粉砕時間、処理温度 [77, 78]、材料と試料の質量比 [79]、雰囲気 [80] 等がある。本論文では酸化雰囲気下でメカノケミカル反応によって材料の表面に酸化層を形成する。この場合、粉砕機の粉砕力の発生機構は重要である。2つの粒子が衝突した際に、粒子の接触点では(1.1)式で示すように局所的な温度上昇 ΔT が生じる [123]。

$$\Delta T = \frac{0.472\mu F}{S^{0.5}K} \quad (1.1)$$

μ は粒子表面の摩擦係数、 F は粒子に作用する力、 S は接触面積、 K は粒子の熱伝達率である。また、鉄粒子の発火点は280メッシュ(53 mm)の場合、580℃である [123]。従って、撃力のような極めて短時間に大きな力が作用する場合、鉄粉は燃焼による反応速度の高い酸化を示す。これは、異種材料の特性を維持した状態で接合する目的において、問題となる。

表 1.2 に代表的なボールミルの粉砕力の発生機構と撃力の有無を示す。ポッドミルはポッド内に粉砕媒体と試料を導入し、ポッドを回転させ、媒体の重量と媒体がポッド上部から落下する際の撃力で試料を粉砕する。アトライタは粉砕容器内のブレードを高速回転させ、媒体を流動させて、その慣性力で試料を粉砕する。これらの方式では撃力が粒子に作用して、反応速度の高い酸化が生じてバルクに類似の酸化物が生じると予想される。遠心ボールミルは、粉砕媒体を粉砕容器内で等速周回運動させ、媒体に作用する遠心力が試料に伝達されて粉砕が進行する。等速の周回運動による遠心力は一定である。従って、遠心ボールミルは、撃力による反応速度の高い酸化を生じることなく、遠心力によって低い反応速度で酸化を進行させることが可能と考えられる。すなわち、バルクと異なる高い反応性を持つ酸化物表面を形成できる。

以上のように、力によって誘起される表面のひずみが回復する過程でメカノケミカル反応は誘起される。この反応は、加熱や熔融法とは異なる反応プロセスであるため[81]、これまでに多くの特異的な材料形成が報告されてきた [82]。メカノケミカル反応を用いた材料研究の対象は、高分子、金属、セラミックス等といった分野を問わず、さらに、固相、液相、気相の全ての相に対しても可能である。

高分子の例としては、メカノケミカル反応による主鎖の切断が研究されている [84]。ポリプロピレン [85]、ポリエチレン [86]、ポリメチルメタクリレート [84] 等の固体高分

子を粉砕し、電子スピン共鳴スペクトルを採取すると、フリーラジカルの生成を示すピークが検出されることが知られている [85]。これは高分子の巨視的な破壊が、微視的な破壊、すなわち化学結合の切断を生じることを意味している。sohma ら [102, 84, 85] は、ESR スペクトルとシミュレーションによって、メカノケミカル反応による高分子の化学結合の切断を証明した。すなわち、ポリプロピレン(polypropylene)の粉砕中における ESR スペクトルをその場観察し、ダングリングボンドを示すシグナルを得た上に、想定されるラジカル種から ESR スペクトルをシミュレーションし、両者は完全な一致を示した。このことから、ポリプロピレンの主鎖がメカノケミカル反応によって切断されることが明確に示されている。

金属の例としては、銅、亜鉛、チタン、ガドリニウム、バナジウムなどのメカノケミカル還元法による金属の精錬が研究されている [86]。この方法は、金属酸化物をマグネシウム、カルシウム、アルミニウムなどの還元性金属と共にボールミルによって粉砕し、外部から加熱を伴うことなく還元反応を進行させる。炭化タングステン、ホウ化チタニウム、炭化チタンのような化合物合成の研究もなされている。Eskandarany ら [87] は酸化タングステン、マグネシウム、炭素の混合粉末をボールミルで粉砕し、メカノケミカル還元反応により炭化タングステンと酸化マグネシウムの混合粉末を得た。鉄単体の粉砕では、常温でbcc相を示す α -Feが粉砕によってbct(体心正方晶)に相転移を示すことが報告されており、これは歪の導入による正方ひずみが誘起されたためであり、その形成には粉砕雰囲気に関係することも報告されている [89]。

セラミックスの例としては、固相-気相反応による TiN、BN、 Si_3N_4 、 β - C_3N_4 が挙げられる。Kudaka ら [83] は、Ti 粉末を窒素雰囲気中でボールミルを用いて粉砕し、X 線回折を用いた相同定から、60 時間の粉砕によって、金属 Ti は消失し、TiN 単相になることを見出した。これは、粉砕による、Ti の新生表面と窒素分子との表面反応と、窒素原子の金属チタンあるいは非化学的量的 TiN への拡散反応によって効率的に進行したと考えられる。鉄酸化物ではヘマタイトと鉄をボールミルで粉砕することにより、ヘマタイトが還元されてマグネタイトに相転移することが報告されている [88]。

これらメカノケミカル反応で形成された材料は、熔融、凝固等の手法で形成された材料と比較して、その構造中に多くのひずみを内在する。そのため、その材料の機能とひず

みとの関連が研究されてきた。酸化鉛による過酸化水素の分解速度のメカノケミカル処理時間に対する依存性が 1940 年代に初めて分析・評価された。その結果、酸化鉛中のひずみはメカノケミカル処理時間に比例して増加し、そのひずみ量に比例して分解速度が大きくなることが報告された [90]。最近、亀田らは、カオリナイト($\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$)のメカノケミカル処理中に、水素が生成されることを見出した。赤外分光分析や X 線回折パターンの変化から、粉碎によって水酸基が水分子に相転移し、同時にひずみによってカオリナイト中の Si-O や Al-O-Si 結合が切断されてラジカルが形成し、このラジカルが水分子を酸化して、水素が生成したと推測している [91]。同様の現象は、アルミナ(Al_2O_3)や炭化ケイ素(SiC)[92]、石英(SiO_2) [93, 94] の湿式粉碎でも認められている。酸化鉄においては、CO の酸化に対する $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の触媒能のメカノケミカル処理依存性が研究され、X 線で規定したひずみ量に比例して、CO の酸化反応速度が上昇した [95]。このようにメカノケミカル反応で形成された材料の機能にはひずみとそれに伴う化学結合の切断、ラジカルの形成が深く関与していることは明らかである。

1-5-2. 材料の表面構造と化学結合の制御技術

表 1.3 に代表的な材料表面へのラジカル形成手法を示す。ドライプロセスによる手法としては 1-4-3 で示した電子線照射やプラズマ照射の他に、UV(ultraviolet)照射や UV オゾン法が挙げられる。Nishikawa [96] は、水酸化アパタイトに波長 254 nm の UV を照射し、電子スピン共鳴分析によって酸素空孔とそれに伴う O ラジカルが形成されることを示した。Fu ら [97] は、オゾン雰囲気下でポリ(ジメチルシロキサン)(PDMS: poly(dimethylsiloxane))に 185 nm および 254 nm の UV を照射し、メチル基の光酸素酸化分解によりシリカが形成されることを示した。これは、UV による励起と励起 O 原子による炭化水素基からの水素引き抜き、および、分子鎖の切断によるアルキル鎖側のラジカル形成、さらには、そのラジカル同士の反応による反応が考えられている [98]。ウェットプロセスでは、電解酸化法の他にソノケミカルプロセスが挙げられる。ソノケミカルプロセスは、超音波によって溶媒中にキャビテーションと呼ばれる、微細な気泡の発生と消滅の過程で生じる衝撃波を形成し、力学的に溶媒由来のラジカル種を形成して、材料表面の化学結合を切断するとともに、官能基を形成する手法である。いずれのラジカル形成法においても、その基本メカニズムは、

材料表面の化学結合の切断によってラジカル種を形成するものである。しかし、これらの手法を異種材料同士の界面接合技術に応用するに際しては、ラジカルが活性な間に異種材料を接合させることが困難である点や、溶媒由来の表面官能基が形成され、表面のラジカル種が不活性化する問題点がある。1-5-1 でも述べたように、力学的にひずみを導入し、化学結合を切断することは、メカノケミカル反応でも可能である。さらに、メカノケミカル反応を誘起する粉碎においては、異種材料を混合することは容易であり、ラジカル種の形成と同時に、異種材料同士の界面接合の実現が可能と考えられる。メカノケミカル反応による接合界面創出法を確立するためには、反応によって形成される、ひずみの多い構造が、どのように界面反応に寄与するかを明らかにする必要がある。

メカノケミカル反応によって形成されるひずみの多い構造と反応性の関係を明らかにするためには、X線や赤外光を用いた分光的手法による材料構造の解析情報と、透過型電子顕微鏡(TEM: Transmission Electron Microscope)や原子間力顕微鏡(AFM: Atomic Force Microscope)のような直接観察による表面情報を多角化して考察する必要がある。Kuhrsらは、超高真空中でPt単結晶の(111)面に α -Fe₂O₃をエピタキシャル成長させ、その表面構造を走査型トンネル顕微鏡とXPSで規定し、構造と反応性を分析・評価した [26, 34 – 37]。その後、Liu [27] はメチルラジカル(CH₃・)を α -Fe₂O₃の(0001)面に吸着させ、XPSで結合状態を分析し、メチルラジカルは酸化鉄の酸素原子に優先的に吸着し、Fe⁺O-CH₃結合が形成されることを見出した。Fe-Cの直接接合は認められなかった。このように、超高真空中で精密に制御された原子レベルでの平坦面における表面反応の分光学的手法から得られる情報と観察を併用した研究が進んでいる状態で、メカノケミカル処理で形成された材料表面のひずみを維持したまま、TEMやAFMによる分析に供することは難しい。メカノケミカル反応の特徴的な反応機構において重要な役割を担う、“ひずみ”の役割を理解するには、計算科学を用いた裏付けが不可欠である。

1-6. 界面接合反応の理論計算法

1-6-1. 計算法の現状と課題

材料科学の重要な分野として、界面接合反応機構の解明が、活発になされている。特に近年の電子計算機の高性能化に伴い、電子計算機を使った、種々の界面及び表面の電子

構造の理論的な解明が活発に取り組まれている [102, 103]。その背景には、超高真空技術や各種実験法による表面、界面分析研究の飛躍的な進歩がある。すなわち、原子スケールの信頼性の高い実験データが得られるようになり、表面特有の原子配置や電子構造が明らかになった [104]。それに付随して表面の電子構造理論は著しく進歩した。

界面及び表面の電子構造理論は量子化学に立脚している。すなわち、現在の物質の定量的な量子論計算は Schrödinger [105] が提案した波動方程式を解くことを中心に進められている。ある物質中に原子核が N 個ありそれぞれの座標を $R_1(X_1, Y_1, Z_1)$ 、 $R_2(X_2, Y_2, Z_2)$ 、 \dots 、 $R_n(X_n, Y_n, Z_n)$ 、電子が n 個ありその座標を $r_1(x_1, y_1, z_1)$ 、 $r_2(x_2, y_2, z_2)$ 、 \dots 、 $r_n(x_n, y_n, z_n)$ とおく。このときこの系のシュレディンガー方程式は次のようになる。

$$h_{total} \Psi_{total} = E_{total} \Psi_{total} \quad (1.2)$$

Ψ_{total} は全系の波動関数、 E_{total} は全系のエネルギーである。 h_{total} は原子核と電子を含む全ハミルトニアンで(1.3)式で表される。

$$h_{total} = K_{total} + V_{total} \quad (1.3)$$

また Ψ_{total} は原子核と電子の位置の関数で表される。

$$\Psi_{total}(R_1, R_2, \dots, R_N; r_1, r_2, \dots, r_n) \quad (1.4)$$

このように h_{total} や Ψ_{total} は $3(N+n)$ 個の座標を変数に含むため非常に複雑である。このような多数の原子核と多数の電子を含んだ複雑な多体問題を正確に解く技術は今のところ存在せず、いくつかの大きな近似の下に計算が行われている。

その近似として、まず断熱近似 (ボルン・オッペンハイマーの近似) が挙げられる [106]。これは、原子核の重さが電子の数千倍 (陽子の質量は電子の 1836 倍) であるため、原子核の運動は電子の運動に比べて極めて遅く、静止していると考えられるものである。このように考えることで、電子の運動と原子核の運動を分離して別々に取り扱えるようになる。すなわち、電子系のハミルトニアンは全系のハミルトニアンから独立して扱うことができるので、波動関数は電子の位置のみの関数で表される。

$$\Psi_{total}(r_1, r_2, \dots, r_n) \quad (1.5)$$

さらに、水素原子以外の多電子原子では、電子に作用するポテンシャルは、原子核の引力に加え、他の電子による斥力が作用し、簡単なポテンシャル場では記述できない。そこで、他の電子の運動を時間平均した電子雲を考え、ポテンシャルを電子雲による静電場で近似

する手法が考え出された [107]。このような近似を一電子模型という。一電子近似の導入により波動関数はハートリー積と呼ばれる独立な一電子波動関数の積で表される。

$$\Psi_{total}(r_1, r_2, \dots, r_n) = \phi_1(r_1) \phi_2(r_2) \dots \phi_n(r_n) \quad (1.6)$$

電子の存在確率は $|\Psi|^2$ で表されるが、これが電子の電荷密度と考えられる。この $|\Psi|^2$ は (1.6) 式から、各電子の確率密度 $|\phi_i|^2$ の積に等しい。すなわち

$$|\Psi|^2 = \prod_i |\phi_i|^2 \quad (1.7)$$

であるが、これは確率論から互いに独立なそれぞれの確率が $|\phi_i|^2$ の事象が起こる場合に相当している。このように多電子系波動関数を、独立な電子の軌道関数の積で表す電子模型を一電子近似という。厳密には多電子系ハミルトニアンは2つの電子*i*と*j*との間の瞬間的な位置関係で決まる時間に依存する相互作用を含むが、上述の近似を行えば、波動方程式の変数分離を行って一電子に関する波動方程式に還元できる。

また、Hartree [107] は一電子模型に基づいてセルフ・コンシステント・フィールド(SCF)法と呼ばれる方法を考案した。この手法では、原子軌道関数の二乗で表される電子雲による静電ポテンシャル V_i を求め、そのポテンシャルでシュレディンガー方程式を解き、得られた原子軌道でさらに、 V_i を求め、これを繰り返すことで解を求める手法である。セルフ・コンシステントな軌道理論では全電子系の波動関数をハートリー積で、またハミルトニアンを有効一電子ハミルトニアンで近似する。すなわち

$$H(r_1, r_2, \dots, r_n) = \sum_i h_i(r_i) = \sum_i \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_i \right) \quad (1.8)$$

と書ける。ここで V_i は電子 *i* に作用する有効一電子ポテンシャルで、他の電子による平均場を含む。ハートリーの SCF 法では有効ポテンシャルは原子核による引力ポテンシャルと、他のすべての電子の平均電荷密度の空間分布によって決まる静電反発のポテンシャルの和で表されるということになる。したがってこの方法では一電子波動方程式は

$$h_i(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (1.9)$$

と表される。この方程式を解くと軌道関数 ϕ_i が得られるが、この ϕ_i から作られる電荷密度が有効ポテンシャル V_i を作った電荷密度に等しくなるなら、これをセルフ・コンシステントな場が得られたとする。

しかし、この多電子系波動関数はパウリの原理 [108] で要求される反対称性を満たしていない。Slater [109] は多電子波動関数を行列式の形で表し、反対称性を満足するスレー

ター行列式と呼ばれる関数を提案した。Fock [110] はスレーター行列式を波動関数に用いることによってハートリーの方法を改良した。この方法はハートリー・フォック法(HF method)と呼ばれパウリの原理を満たす正確な方法として一般的によく用いられている。この方法では波動関数が電子の入れ換えを含むので電子間相互作用に交換相互作用と呼ばれる項が現れ、有効ポテンシャルには交換ポテンシャルが含まれる。一般的な問題ではこのポテンシャルは大変大きな計算になる。そこで考え出されたのがハートリー・フォック・スレーター法(HFS method)あるいは $X\alpha$ 法である。この手法は次項で詳しく述べる。この手法は自由電子の波動関数を用い統計平均することによって交換ポテンシャルを電子密度の $1/3$ 乗に比例する形で近似できることを利用したものである [111]。この方法による一電子模型は、多電子系の大きな系の計算に有効であることが示された。

一方、分子の電子状態理論として、Hund [112] や Mulliken [113, 114] によって提唱された分子軌道法(molecular orbital method)がある。分子軌道法では分子全体に広がった分子軌道を電子が占有すると考える。分子軌道法では、通常波動関数は原子軌道の線型結合(LCAO、linear combinations of atomic orbitals)で表され、実際の分子の電子状態計算に実用的であり、いろいろな段階の近似を行うことができる。非経験的な分子軌道計算に用いられる電子模型はハートリー・フォック法が多いが、大きな分子には膨大な計算時間が必要になることや相関相互作用を効率よく取り入れるため $X\alpha$ 法あるいは密度汎関数法 [115, 116] もよく用いられている。

以上に示した理論手法の開発によって、界面及び表面の電子状態計算法は確立され、ボルン・オッペンハイマーの断熱近似の下での電子系の計算であること、多電子系電子状態を求めるために、有効ポテンシャルを用いた一電子模型が導入されているという、大きな近似の下ではあるものの、その都度、材料の特性を支配する因子を適切にモデル化して計算が実行され、材料科学の発展に寄与してきた。メカノケミカル反応で形成される反応性の高い表面では、ひずみが大きな役割を演じる。従って、メカノケミカル反応を用いた接合層の研究に本手法を適用するには、ひずみを適切にモデル化することが重要と考えられる。

1-6-2. Discrete Variational (DV)- $X\alpha$ 法

本研究では、1-6-1 で述べたように、多電子系の大きな系に対して効率よく電子状態の計算が可能であることから、 $X\alpha$ 法を用いた分子の電子状態解析である DV- $X\alpha$ 法で、界面接合反応における電子状態を解析した。その手法を概説する。

まず、(1.10)式に示すように分子軌道を原子軌道の線形結合(LCAO)で表す。

$$\phi_l(r) = \sum_{i=1}^N C_{il} \chi_i(r) \quad (1.10)$$

N は全電子数であり、 Σ は全原子軌道に対して和を取る。 r は空間の任意の点の座標である。

ここで ϕ_l は l 番目の分子軌道の波動関数であり、 χ_i は i 番目の原子軌道の波動関数を表し、 C_{il} は l 番目の分子軌道における i 番目の原子軌道の l 番目の分子軌道への寄与を示す。これを解くためのシュレディンガー方程式は式(1.11)のようになる。

$$h\phi_l = \varepsilon_l \phi_l \quad (1.11)$$

ここで ε_l は l 番目の分子軌道のエネルギー、 h は 1 電子のハミルトニアンであり、 h は原子単位系(system of atomic units)では(1.12)式のようにあらわされる。

$$h = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V(r_1) \quad (1.12)$$

r_1 はある 1 個の電子の座標、 $-\frac{1}{2}\nabla^2$ はその運動エネルギーで $V(r_1)$ はその電子に作用するポテンシャルエネルギーである。1 つの電子に作用するポテンシャルエネルギーは、原子核の引力ポテンシャルと、自身を除く電子の静電ポテンシャルから構成される。この静電ポテンシャルは他の電子も運動し、常に変化するため、厳密に解くには多くの計算容量を必要とする。そこで、Hartree [107] によって考案されたセルフコンシステント法を用いる。この方法は、自身を除く電子が作る平均的なポテンシャルで静電ポテンシャルを表現する方法である。原子核の引力ポテンシャルは(1.13)式で表される。

$$V_N(r_1) = -\frac{Z}{r_1} \quad (1.13)$$

ここで、 Z は原子核の陽子の数である。自身も含む任意の位置 r_2 の電荷密度は(1.14)式のように表わされる。

$$\rho(r_2) = \sum_{i=1}^N \{\chi_i(r_2)\}^2 \quad (1.14)$$

図 1.10 に電子に作用する平均的な静電ポテンシャル V_{mean} をモデル化するためのそれぞれの変数の関係を示す。 V_{mean} は(1.15)式のように表される。

$$V_{mean}(r_1) = \int \frac{\rho(r_2)}{r_{12}} dr_2 \quad (1.15)$$

r_{12} は任意の位置 r_2 から r_1 までの距離である。(1.12)式において積分は全空間について行う。

このポテンシャルは計算する電子自身が形成するポテンシャルまで含んでいるため、これを差し引かなければならない。slater はこれを計算し、(1.16)式を示した [109]。

$$V_{xc}(r_1) = -3\alpha \left[\frac{3}{4\pi} \rho(r_1) \right]^{\frac{1}{3}} \quad (1.16)$$

α は元素によって異なるパラメーターで、Schwarz ら [117] によって求められているが、 $\alpha=0.7$ がほとんどの元素に対して実験結果とよく合う [118] ため、本計算では0.7で計算を実行した。結果として、ポテンシャルエネルギーは(1.17)式のようになる。

$$V(r_1) = -\frac{Z}{r_1} + \int \frac{\rho(r_2)}{r_{12}} dr_2 - 3\alpha \left[\frac{3}{4\pi} \rho(r_1) \right]^{\frac{1}{3}} \quad (1.17)$$

このポテンシャルを使う方法を X α 法と呼ぶ。(1.17)式を代入した(1.2)式をレイリー・リッツの変分法(Rayleigh-Ritz's variational method)を用い、得られる永年方程式 [119 – 121] を数値計算で解いて、 ϵ_i と C_{il} を、即ち分子軌道のエネルギーと(1.10)式の波動関数の解を得る。

1-7. 本論文の意義と目的

鉄粒子は、その表面の鉄-酸素化合物をメカノケミカル反応によって活性化することにより、炭素系材料(黒鉛)と相互作用し、接合界面を形成する。炭素系材料と鉄粒子の接合界面を形成・制御するためには、メカノケミカル反応で形成される鉄-酸素化合物の構造と機能を理解し、さらに、炭素系材料との相互作用を理解することが不可欠である。

これまでの研究では、メカノケミカル処理によるひずみが誘起する材料表面の反応性の向上、鉄-酸素化合物による炭化水素系材料の水素引き抜き反応、及び、鉄-酸素化合物と炭素系材料の結合形成に関して個々の断片的な現象は明らかになっている。しかし、これら接合界面における現象の関係性を明らかにし、メカノケミカル反応による炭素材料と鉄粒子の接合界面の形成機構を説明した研究はほとんどない。

そこで、本論文では、メカノケミカル反応で形成した鉄-酸素化合物について、その構造と機能を解明し、炭素系材料との結合に寄与する機構を解明することが必要と考え、鉄-酸素化合物を介した炭素系材料と鉄粒子の界面の形成過程を3段階(①メカノケミカル反応による鉄-酸素化合物の形成、②炭化水素との相互作用、③炭素系材料(黒鉛)との結合形成)に分けて分析・評価し、メカノケミカル反応による異種材料間の接合界面創出法を確立す

ることを目的とした。

第二章では、メカノケミカル反応で形成した酸化層の構造と機能を解明するため、粉碎平衡状態の鉄マイクロ粒子を作製して、酸素雰囲気中での逐次的な粉碎によって酸化層を鉄粒子表面へ形成するとともに、その構造の制御法の確立を目的とした。

第三章では、その酸化層表面における C-H 結合の切断機構を、メタン分子をプローブとして分析・評価し、炭素系材料に対する酸化層中の酸素原子の機能を解明することを目的とした。

第四章では、炭化水素と酸素原子の反応性・界面化学結合に着目して、鉄と黒鉛の界面反応プロセスを評価し、酸化層を介した炭素材料と鉄粒子の接合界面形成法を確立することを目的とした。

第五章では、第四章で見出したメカノケミカル反応によるヘテロ界面接合技術の応用として、水酸アパタイトナノ結晶 (HAp) とヒドロキシキノリン (Hq) 分子の界面化学結合を誘起し、界面化学結合により光機能化する無機・有機複合体の創製を目的とした。さらに、炭素繊維表面と熱可塑性樹脂 (ナイロン) の各材料表面での解離・酸化反応を誘起し、親和性の高い界面を形成して、熱可塑性樹脂を母材とした、炭素繊維強化樹脂の創製も目的とした。

1-8. 本論文の構成

本論文は全六章により構成されている。本論文における構成図を図 1.11 に示した。

第一章では、粉末冶金法のための黒鉛と鉄の複合粒子を例として、接合界面形成法の現状と課題を列挙し、酸化層中の酸素原子をバイндаとした異種材料間の接合界面形成の意義と方法を示した。酸化層の形成法として、粒子間へ作用するせん断力が誘起する “メカノケミカル反応” を取り上げて、その反応の原理・手法・特長を示すとともに、メカノケミカル反応による異種材料間の接合界面創出法を確立し、界面化学結合状態を明らかにする本論文の目的について記述した。

第二章では、不活性雰囲気中で粉碎平衡状態の鉄マイクロ粒子を作製して、酸化雰囲気中での逐次的な粉碎によって、酸化層を鉄粒子表面へ形成する方法を確立した。粉碎平衡の鉄マイクロ粒子は、平均粒径 $5.3 \mu\text{m}$ でひずみを内在することを示し、次いで酸化雰囲気

気中で粉砕することで、粒子表面へ Fe_3O_4 あるいは $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ に類似した構造の酸化層 (膜厚: 1.79 nm) を形成する方法を見出した。その酸化層中の酸素原子には不対電子が存在し、その量は 13.3 nmol/m^2 で、膜厚の増加とともに減少した。この膜厚は、せん断力によって制御できることを見出した。以上より、メカノケミカル反応によって、酸化層表面の構造と状態の制御法を確立した。

第三章では、第二章で作製した、表面に酸化層を持つ鉄粒子を、メタン雰囲気中で粉砕し、メタン分子と酸化層の反応機構を評価し、表面の酸素原子がメタン分子の炭素-水素間結合を切断することを見出した。すなわち、メタン分子は酸化層表面の酸素原子上へ吸着し、C-H 結合が切断・酸化され、水素生成することを明らかにした。次いで、酸化されたメタン分子は、酸素原子へメチルラジカルとして化学吸着し、界面へ $\text{Fe}^+\text{O-CH}_3$ の結合を形成することを明らかにした。Discrete Variational $X\alpha$ (DV- $X\alpha$) 分子軌道計算による解析からも、界面反応機構がよく支持された。

第四章では、第三章で見出した鉄粒子表面の酸化層における C-H 結合の切断と界面化学結合の形成機構に着目して、表面に酸化層を有する鉄粒子と黒鉛を粉砕して、界面反応プロセスを評価し、接合界面形成法を確立した。すなわち、酸素原子によって、黒鉛の構造のエッジ面に存在する C-H 結合の切断および水素原子の解離が生じて、黒鉛と表面酸化層の界面へ金属-酸素-炭素結合が形成することを見出した。その黒鉛の酸化、および黒鉛と表面酸化層の結合形成機構は DV- $X\alpha$ 分子軌道計算による解析からもよく支持された。得られた鉄/黒鉛複合体は、従来の有機バイндаを介した複合体と比べて、振動試験による黒鉛の脱落量を 1/8 にまで低減され、酸化層の酸素原子を介した接合界面創出法を確立し、有用性を示した。

第五章では、第四章で見出した、固相メカノケミカル反応によるヘテロ界面接合技術の応用範囲を考察した。まず、水酸アパタイト (HAp) ナノ結晶と有機分子 (8 ヒドロキシキノリン (8Hq)) の界面接合を実現した。すなわち、HAp ナノ結晶と Hq を接合した結果、電荷移動遷移に起因する波長 500 nm の発光が観測され、せん断力に比例して発光強度が増加した。これは、H が解離した 8Hq が HAp 表面で金属-酸素-炭素結合を形成したためと考えられた。次いで、炭素繊維強化樹脂の創製を目的として、繊維表面と熱可塑性樹脂(ナイロン)の界面接合を実現した。すなわち、せん断力によって、繊維とナイロンの界面へ炭素-

窒素-炭素結合が形成できることを見出した。これは、炭素繊維の構造の欠陥部と、ナイロンの主鎖の C-N 結合が切断されて形成した反応性窒素原子が、化学結合形成したためと考えられた。

第六章では、本研究で得られた各章の結果をまとめて結論を総括し、粉末プロセスへの応用に向けた今後の課題について述べた。

1-9. 参考文献

- [1] 渡辺 尙尚 粉末冶金, 技術書院, 1976.
- [2] 筒井 唯之 最近の粉末冶金技術とその応用製品, 日立化成テクニカルレポート, **2011**, *54*, 13-21.
- [3] 日本粉末冶金工業会, 粉末冶金産業ビジョン, 2006.
- [4] 吾妻 潔; 今井 勇之進; 小川 芳樹; 橋口 隆吉; 美馬 源次郎; 和田 亀吉 粉末冶金・溶接, 朝倉書店, 1959.
- [5] 上ノ 菌 聡; 小倉 邦明 粉末冶金用鉄基粉末混合物及びその製造方法, 特開 2007-002340.
- [6] 峰岸 俊幸; 牧野 来世志; 杉原 裕; 前田 義昭; 高城 重彰; 桜田 一男 無偏析鉄粉 KIP クリーンミックス, 川崎製鉄技報, **1992**, *4*, 262-267.
- [7] 吉田 眞規; 佐藤 正昭; 佐久間 均; 関 義和 神戸製鋼技報, **1997**, *47*, 54-57.
- [8] ヘガネスジャパン株式会社 部分拡散型超低合金鋼粉, *SOKEIZAI*, **2012**, *53*, 21.
- [9] Luk, S. H.; Hamill, J. A.; *Adv. Powder. Metall. Part. Mater.* **1993**, *1*, 153-168.
- [10] 赤城 宣明; 鈴木 浩則; 古賀 忠敏 粉末冶金用偏析防止混合粉末, 特願平 5-120252.
- [11] Baker H. *ASM handbook volume 3 alloy phase diagrams*, Pergamon Press, Netherlands, 1966.
- [12] 末吉 秀一; 福田 信幸; 西田 智幸 黒鉛と機械構造用炭素鋼 S45C の固相接合, 日本金属学会誌, **1997**, *61*, 736-743.
- [13] 赤城 宣明; 鈴木 浩則; 古賀 忠敏 粉末冶金用偏析防止混合粉末, 特開平 6-49503.
- [14] Yamabe, H.; Amano, S.; Fujiwara, T. *Jpn. Soc. Col. Mater.* **1997**, *70*, 763-771.
- [15] Gettings, M.; Kinloch, A. J. *J. Mater. Sci.* **1977**, *12*, 2511-2518.
- [16] Gettings, M.; Baker, F. S.; Kinloch, A. J. *J. Appl. Polym. Sci.* **1977**, *21*, 2375-2392
- [17] Yamabe, H.; Funke, W. *Farbe und Lack* **1990**, *96*, 497-502.
- [18] 厚生労働省, 製品安全データシート(MSDS), 1,3-ブタジエン, 2006.
- [19] 厚生労働省, 製品安全データシート(MSDS), スチレン, 2006.

- [20] 厚生労働省, 製品安全データシート(MSDS), イソプレン, 2010.
- [21] 長岡 孝明 無機バインダー技術, *産総研TODAY*, **2008**, 4, 29.
- [22] 石丸 泰; 小川 進 改正大気汚染防止法(VOC 規制)と揮発性有機化合物(VOC)の排出抑制について, *DNT コーティング技報*, **2004**, 4, 25–32.
- [23] Shannon, R. D. *Acta. Cryst.* **1976**, 32, 751–767.
- [24] Greenwood, N. N.; Earnshaw, A. *Chemistry of the Elements*; 2nd ed.; Butterworth-Heinemann, Oxford, 1997
- [25] Wells, A. F. *Structural Inorganic Chemistry* 5th ed, Oxford university press, Oxford, 1984.
- [26] Shaikhutdinov, S. K.; Joseph, Y.; Kuhrs, C.; Ranke, W. *Faraday discuss* **1999**, 114, 363–380.
- [27] Liu, L.; Quezada, B. R.; Stair, P. C. *J. Phy. Chem.* **2010**, 114, 17105–17111.
- [28] Greendon, J. E. *Magnetic Oxides in Encyclopedia of Inorganic chemistry* John Wiley & Sons, New York, 1994.
- [29] Molchanov, V. V.; Buyanov, R. A.; *Russ. Chem. Rev.*, **2000**, 69, 435–450.
- [30] Malmstrom, B. G. *Annu. Rev. Biochem.* **1982**, 51, 21–59.
- [31] Rosenzweig, A. C.; Frederick, C. A.; Lippard, S. J.; Nordlund, P. *Nature*, **1993**, 366, 537–543.
- [32] Henrich, V. E.; Cox, P. A. *The surface Science of Metal Oxides*, Cambridge University Press, Cambridge, 1994.
- [33] Kung, M. C.; Cheng, W. H.; Kung, H. H. *J. Phys. Chem.* **1979**, 83, 1737–1744.
- [34] Weiss, W.; Zcherpel, D.; Schlögl, R. *Catal. Lett.*, **1998**, 52, 215–220.
- [35] Kuhrs, C.; Arita, Y.; Weiss, W.; Ranke, W.; Schlögl, R. *Top. Catal.* **2001**, 14, 111–123.
- [36] Huang, W.; Ranke, W.; Schlögl, R. *J. Phys. Chem. Lett. B* **2005**, 109, 9202–9204.
- [37] Joseph, Y.; Wühn, M.; Niklewski, A.; Ranke, W.; Weiss, W.; Wöll, C.; Schlögl, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, 2, 5314–5319.
- [38] Bertini, I.; Gray, H. B.; Lippard, S. J.; Valentine, J. S. *Bioinorganic Chemistry*, University Science Books, California, 1994.
- [39] Lippard, S. J.; Berg, J. M.; *Principles of Bioinorganic Chemistry*, University Science Books, California, 1994.
- [40] Wallar, B. J.; Lipscomb, J. D. *Chem. Rev.* **1996**, 96, 2625–2657.
- [41] Liu, K. E.; Valentine, A. M.; Qui, D.; Edmondson, D. E.; Appelman, E. H.; Spiro, T. G.; Lippard, S. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**; 117, 4997–4998.
- [42] Liu, K. E.; Wang, D.; Huynh, B. H.; Edmondson, D. E.; Salifoglou, A.; Lippard, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**; 116, 7465–7466.

- [43] Liu, K. E.; Wang, D.; Huynh, B. H.; Edmondson, D. E.; Salifoglou, A.; Lippard, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4997–4998.
- [44] 吉澤 一成; 太田 雄大; 山邊 時雄 メタンモノオキシゲナーゼ(MMO)によるメタン-メタノール変換の反応機構, *日本化学会誌*, **1998**, *7*, 451–459.
- [45] Yan, X.; Ohno, T.; Nishijima, K.; Abe, R.; Otani, B. *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *4*, 606–610.
- [46] Tsukamoto, K.; Shinohara, Y.; Iwasaki, S.; Maeda, H. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 5073–5075.
- [47] Weissler, A.; Cooper, H. W.; Snyder, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 1769–1775.
- [48] Gilman, H.; Haubein, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, *66*, 1515–1516.
- [49] Corma, A. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 559–614.
- [50] Katada, N.; Igi, H.; Kim, J. H.; Niwa, M. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 5969–5977.
- [51] 吉川 昌範; 大竹 尚登 図解 気相合成ダイヤモンド, オーム社, 1995.
- [52] Hassel, O.; Mark, H.; *Z. Phys.* **1924**, *25*, 317–337.
- [53] Nelson, J. B.; Riley, D. P.; *Proc. Phys. Soc.* **1945**, *57*, 477.
- [54] Kobayashi, Y.; Fukui, K.; Enoki, T.; Kusakabe, K. *Phys. Rev. B* **2006**, *73*, 125415-1–125415-8.
- [55] 持田 勲; 具滋訓; 光来 要三; リチウムイオン電池負極をターゲットとする炭素材の構造, *九州大学機能物質科学研究所報告*, **1998**, *12*, 45–57.
- [56] Boehm, H. P. *Carbon*, **1994**, *32*, 759–769.
- [57] Boehm, H. P. *Angew. Chem. Internat. Edit.* **1966**, *5*, 533–622.
- [58] 本宮 達也; 麴谷 雄士; 高寺 政行; 高橋 洋; 成瀬 信子; 濱田 州博; 原 一正; 峯村 勲弘 繊維の百科事典, 丸善, 2002.
- [59] 遠藤 真 *CFRP の樹脂含浸性向上と信頼性評価*, 技術情報協会, **2010**.
- [60] 勝木 宏明; 土井 祐一; 江頭 誠 長崎大学工学部研究報告, **1987**, *17*, 176–183.
- [61] Fitzer, E.; Jager, H.; Popovska, N.; Von Strum, F. *J. Appl. Electrochem.* **1988**, *18*, 178–182.
- [62] Tang, L. G.; Kardos, J. L. *Polym. Compos.* **1997**, *18*, 100–113.
- [63] 斎藤 文良 粉碎 **2008**, *51*, 24–29.
- [64] 幸田 成康 金属物理学序論, コロナ社 1964.
- [65] M. A. Bredig, *J. Phys. Chem.* **1942**, *46*, 801–819.
- [66] 久保 輝一郎 *メカノケミストリー概論*, 東京化学同人, 1971.
- [67] Bolger, J. C. *Acid-base interactions between oxide surface and polar organic compounds*, Plenum Press: New York, 1983.
- [68] Suzuki, S.; Yanagihara, K.; Hirokawa, K. *Surf. Interface Anal.* **2000**, *30*, 372–376.
- [69] Francke, M.; Hermann, H.; Wenzel, R.; Seifert, G.; Wetzig, K. *Carbon* **2005**, *43*, 1204–1212.

- [70] C. Suryanarayana *Prog. Mater. Sci.* **2001**, *46*, 1–184.
- [71] *ASM Handbook*, Vol.7, Powder Metal Technologies and Applications, ASM Int. 1998.
- [72] Zoz, H.; Ameyama, K.; Umekawa, S.; Ren, H.; Jaramillo, V. D. *Metall.* **2003**, *57*, 640–648.
- [73] El-Eskandarany, M. S.; Sumiyama, K.; Aoki, K.; Suzuki, K. *J. Mater. Res.* **1992**, *7*, 888–893.
- [74] Koch, C. C.; Pathak, D.; Yamada, K. *Mechanical alloying for structural applications*; de Barbadillo, J. J., Eds.; ASM Int. **1993**, 205–212.
- [75] Gaffet, E.; Malhouroux-Gaffet, N. *J. Alloys. Compd.* **1994**, *205*, 27–34.
- [76] Kuhrt, C.; Schropf, H.; Schultz, L.; Arzt, E. *Mechanical alloying for structural applications*; deBarbadillo, J. J., Eds.; ASM Int. **1993**. 269–273.
- [77] Ameyama, K. *Scr. Mater.*, **1998**, *38*, 517–522.
- [78] Huang, B.; Perez, R. J.; Crawford, P. J.; Sharif, A. A.; Nutt, S. R.; Lavernia, E. J. *Nanostruct. Mater.* **1995**, *5*, 545–553.
- [79] Suryanarayana, C.; Chen, G. H.; Froos, F. H. *Scr. Metall. Mater.* **1992**, *26*, 1727–1732.
- [80] Ong, T. S.; Yang, H. *Carbon*, **2000**, *38*, 2077–2085.
- [81] 渡邊 龍三 *日本金属学会会報* **1988**, *27*, 799–828.
- [82] 仙名 保, *化学工学の進歩*, 槓書店 1985.
- [83] Kudaka, K.; Iizumi, K.; Sasaki, T. *J. Ceram. Soc. Jpn.* **1999**, *107*, 1019–1024.
- [84] Sohma, J. *Prog. Polym. Sci.* **1989**, *14*, 451–596.
- [85] Sakaguchi, M.; Yamakawa, H.; Sohma, J. *Polym. Sci.* **1974**, *12*, 193–197.
- [86] Kawashima, T.; Shimada, S.; Kashiwabara, H.; Sohma, J. *Polym. J.* **1973**, *5*, 135–143.
- [87] El-Eskandarany, M. S.; Sumiyama, K.; Aoki, K. Suzuki, K. *J. Mater. Res.* **1992**, *7*, 883–893.
- [88] Alcalá, M. D.; Criado, M.; Real, C.; Grygar, T.; Nejezchleba, M.; Subrt, J.; Petrovsky, E.; *J. Mater. Sci.* **2004**, *39*, 2365–2370.
- [89] Munitz, A.; Kimmel, G.; Rawers, J. C.; Fields, R. J. *Nanostruct. Mater.* **1997**, *8*, 867–877.
- [90] Clark, G. L.; Rowan, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63*, 1302–1305.
- [91] Kameda, J.; Saruwatari, K.; Tanaka, H. *J. Colloid. Interface. Sci.* **2004**, *275*, 225–228.
- [92] Suzuki, N.; Sanada, M.; Iimura, K.; Nozawa, T.; Utsugi, H.; Kato, T. *Chem. Lett.* **1994**, *23*, 327–330.
- [93] Kameda, J.; Tanaka, H.; Saruwatari, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2003**, *76*, 2153–2154.
- [94] Schrader, R.; Wissing, H.; Kubsch, Z.; *Anorg. Allg. Chem.* **1969**, *365*, 191–198.
- [95] Sadykov, V. A.; Isupova, L. A.; Tsybulya, S. V.; Cherepanova, S. V.; Litvak, G. S.; Burgina, E. B.; Kustova, G. N.; Kolomiichuk, V. N.; Ivanov, V. P.; Paukshtis, E. A.; Golovin, A. V.;

- Avvakumov, E. G. *J. Solid. State. Chem.* **1996**, *123*, 191–202.
- [96] Nishikawa, H. *J. Mol. Catal. A* **2003**, *206*, 331–338.
- [97] Fu, Y. J.; Qui, H. Z.; Liao, K. S.; Lue, S. J.; Hu, C. C.; Lee, K. R.; Lai, J. Y. *Langmuir* **2010**, *26*, 4392–4399.
- [98] Graubner, V. M.; Jordan, R.; Nuyken, O.; Schnyder, B.; Lippert, T.; Kotz, R.; Wokaun, A. *Macromolecules* **2004**, *37*, 5936–5943
- [99] Pittman, C. U.; Jiang, W.; He, G. R.; Gardner, S. D. *Carbon*, **1998**, *36*, 25–37.
- [100] Gulyas, J.; Foldes, E.; Lazar, A.; Pukanszky, B. *Composite* **2001**, *32*, 353–360.
- [101] Oguri, K.; Nishi, Y. *Mater. Trans.* **2007**, *45*, 1346–1349.
- [102] Beyer, M. K.; Clausen-Schaumann, H. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2921–2948.
- [103] Cox, P. A. 固体の電子構造と化学, 技報堂出版, 1989.
- [104] 塚田 捷 表面電子構造, *日本物理学会誌*, **1982**, *37*, 100–107.
- [105] Schrödinger, E. *Ann. Physik*, **1926**, *384*, 489–527.
- [106] Born, M.; Oppenheimer, J. R. *Ann. Physik*, **1927**, *84*, 457–484.
- [107] Hartree, D. R. *Proc, Cambridge Phil. Soc.* **1928**, *24*, 426–437.
- [108] Pauli, W. *Z. Physik*, **1925**, *31*, 765–783.
- [109] Slater, J. C. *Phys. Rev.* **1951**, *81*, 385–390.
- [110] Fock, V. *Z. Physik*, **1930**, *61*, 126–148.
- [111] Slater, J. C. *Phys. Rev.* **1953**, *91*, 528–530.
- [112] Hund, F. *Z. Physik*. **1927**, *40*, 742–764.
- [113] Mulliken, R. *Phys. Rev.* **1928**, *32*, 186–222..
- [114] Mulliken, R. *Phys. Rev.* **1929**, *32*, 730–747.
- [115] Hohenberg, P.; Kohn, W. *Phys. Rev.* **1964**, *136*, 864–871.
- [116] Kohn, W.; Sham, L. J. *Phys. Rev.* **1964**, *140*, A1133–A1138.
- [117] Schwarz, K. *Phys. Rev. B* **1972**, *5*, 2466–2468.
- [118] Adachi, H.; Tsukada, M.; Satoko, C. *J. Phys. Soc. Jpn.* **1978**, *3*, 875–833.
- [119] Mulliken, R. S. *J. Chem. Phys.* **1955**, *23*, 1833–1840.
- [120] Adachi, H.; Shiokawa, S.; Tsukada, M.; Satoko, C.; Sugano, S. *J. Phys. Soc. Jpn.* **1979**, *47*, 1528–1537.
- [121] Matsunaga, K.; Tanaka, I.; Adachi, H. *J. Phys. Soc. Jpn.* **1996**, *65*, 3582–3590.
- [122] Xu, Z.; Huang, Y.; Liu, L.; Zhang, Y.; Wang, L. *Compos. Sci. Technol.* **2007**, *67*, 3261–3270.
- [123] 純正化学株式会社, 製品安全データシート(MSDS), 還元鉄(粉末) 250 メッシュ, 2000.

[124] Suslick, K. S.; Choe, S. B.; Cichowlas, A. A.; Grinstaff, M. W. *Nature*, **1991**, 353, 414–416.

Table 1.1 Production methods for raw powder material [4]

Method		Applicable material	Powder shape
Mechanical methods	Milling	Metals, Alloys, Carbide, Oxide	Particles, powder, plate
	Coarse comminution	Metals	Particles, powder, plate
	Atomization	Metals, Alloy steel, Ti alloys	Powder, plates, ultra fine/nano powders
Chemical and eletrochemical methods	Chemical precipitation	Metal, precious metal oxide	Powder, ultra fine/nano powders
	Carbonyl method (thermal dissociation)	metal	Powder, ultra fine/nano powders
	Chemical reduction	metal	Powder, ultra fine/nano powders
	Electrolytic reduction	metal	Powder, ultra fine/nano powders

Table 1.2 Comparison of types of mill for force generation


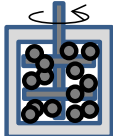
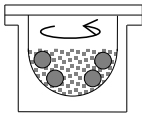
Types of mill	Mechanism of the force generation	Impulsive force generation	Ref.
Pod	 Media weight and kinetic energy when dropping	Arise	[63]
Attritor	 Flow of the stirred media	Arise	[76]
Centrifugal	 Uniform circular motion of the media	Not arise	In this study

Table 1.3 Comparison of methods for forming radical species on the material surface

Method	Forming mechanism	Material	Merits/ demerits	Ref.
Electron beam irradiation	Electron beam	Carbon fiber fabric (Sheet)		
Plasma irradiation	Radical species	Carbon fiber fabric (Sheet)	Difficult to form interfacial bonding during formation of surface radicals	[60, 96]
Ultraviolet /ozone irradiation	Ultraviolet light /Singlet state of oxygen	Carbon fiber fabric (Sheet)		
Electro-chemical oxidation	Radical species	Carbon fiber fabric (bundle)	Functional group derived from the solvent/medium inactivates the radicals	[99, 124]
Sono-process	Radicals produced in the cavitation	Polymer (powder)		
Ball mill	Mechanical force	Iron, Oxide, Carbon fiber, graphite (powder)	Radicals and conjugation of the hetero interface are concurrently formed In this study	In this study

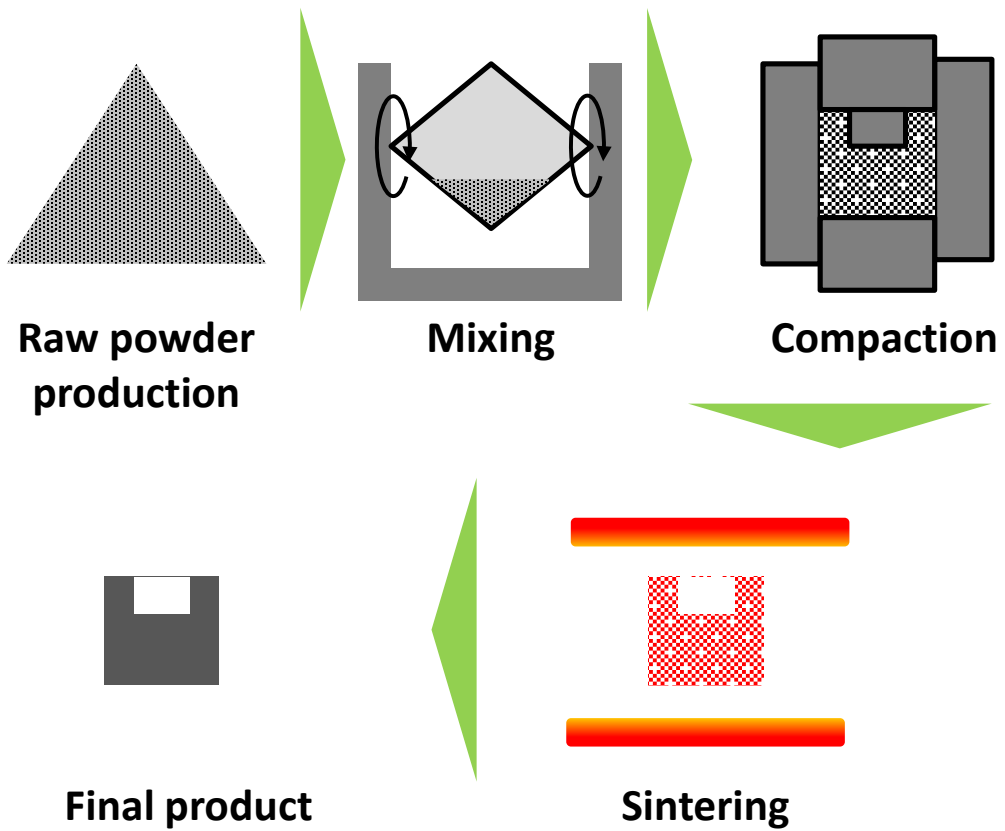


Figure 1.1 Process of the powder metallurgy.

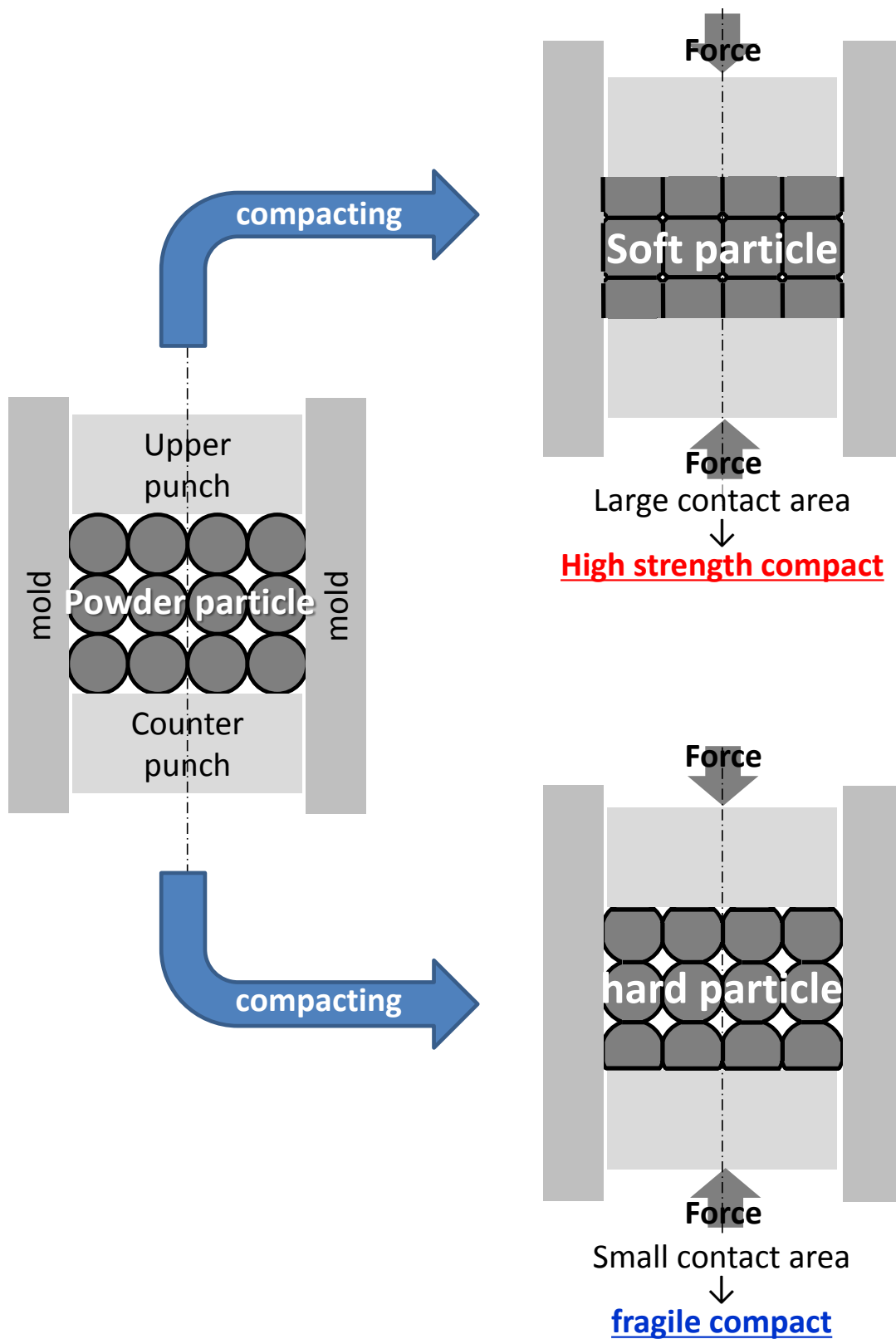


Figure 1.2 Schematic illustration of the deformation of the powder particles during compaction process.

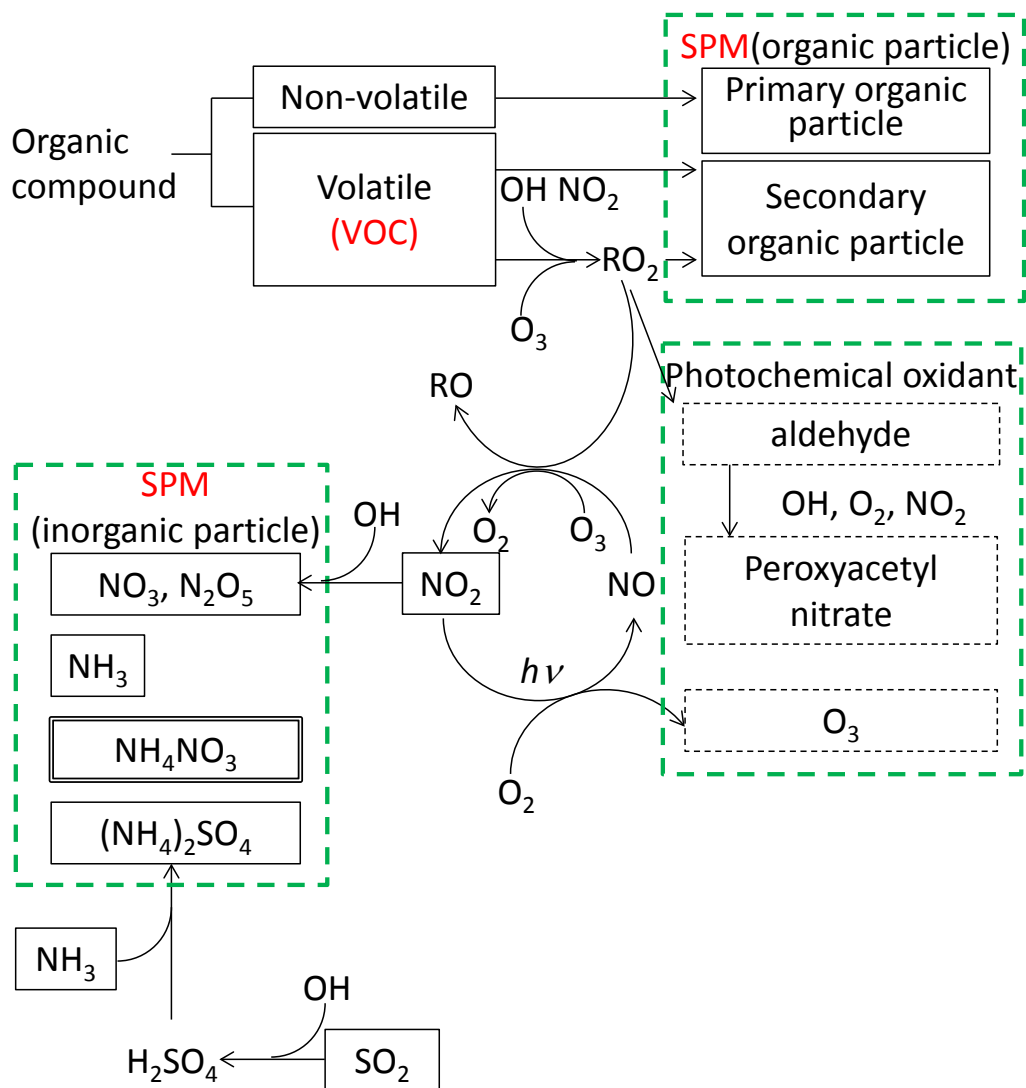


Figure 1.3 Mechanism in the SPM formation by VOC in the atmosphere.

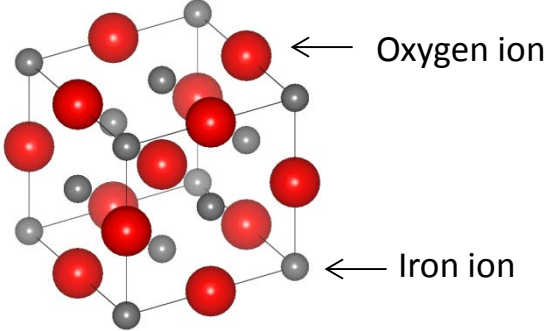
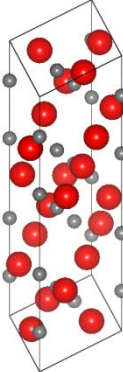
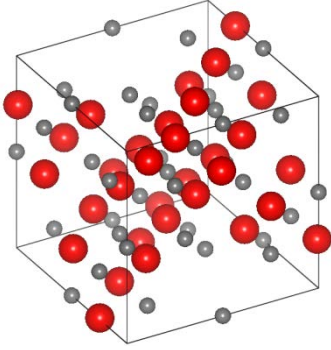
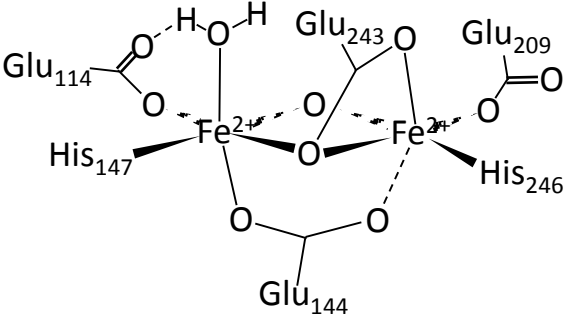
	Crystal structure
<p style="text-align: center;">FeO (wustite)</p>	
<p style="text-align: center;">α-Fe₂O₃ (hematite)</p>	
<p style="text-align: center;">Fe₃O₄ (magnetite)</p>	
<p style="text-align: center;">sMMO</p>	

Figure 1.4 Representative Iron-oxygen compounds and their structure.

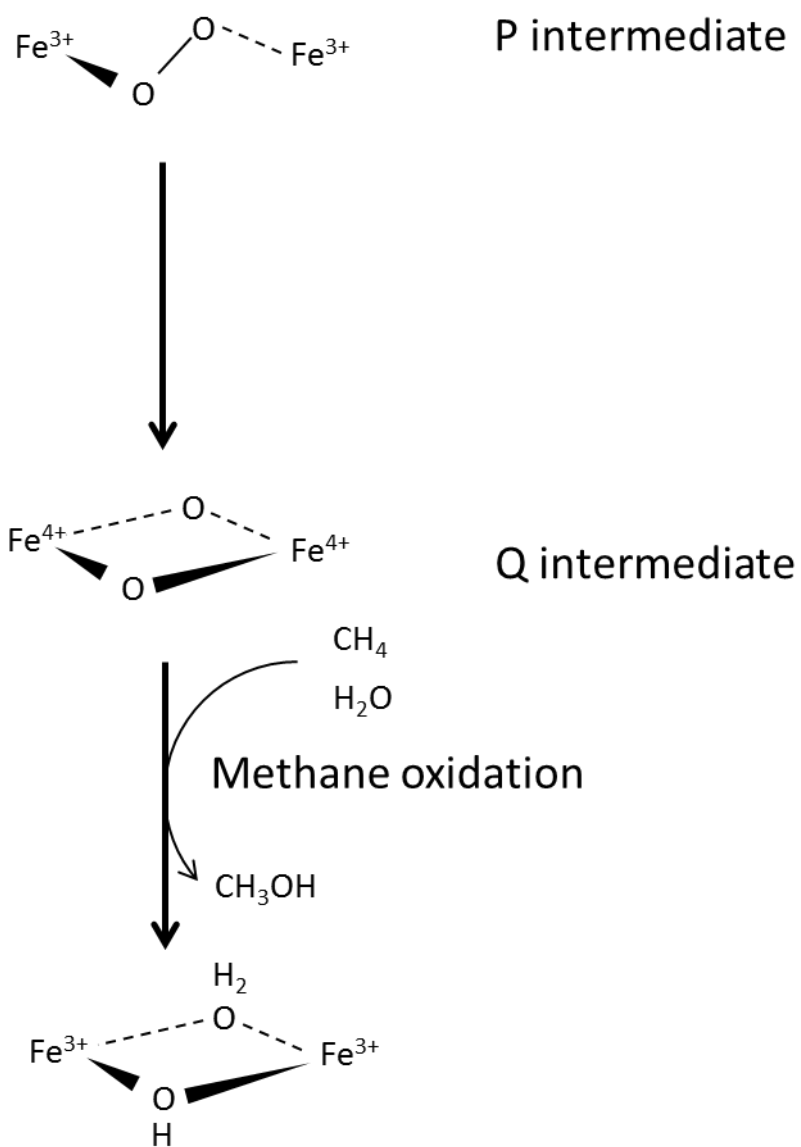


Figure 1.5 Mechanism of reaction between MMO and methane.

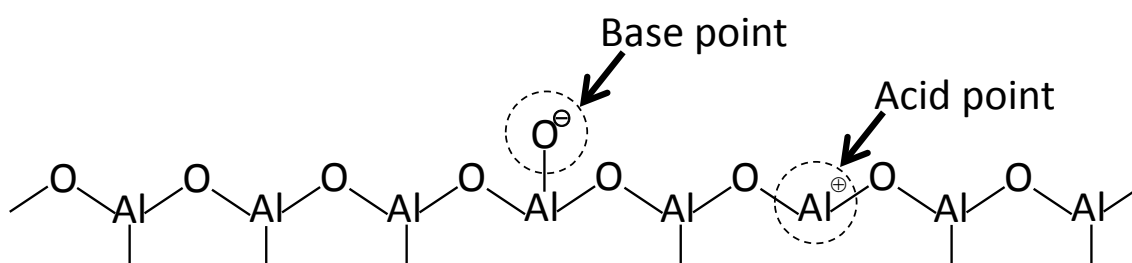


Figure 1.6 Schematic illustration of Alumina surface

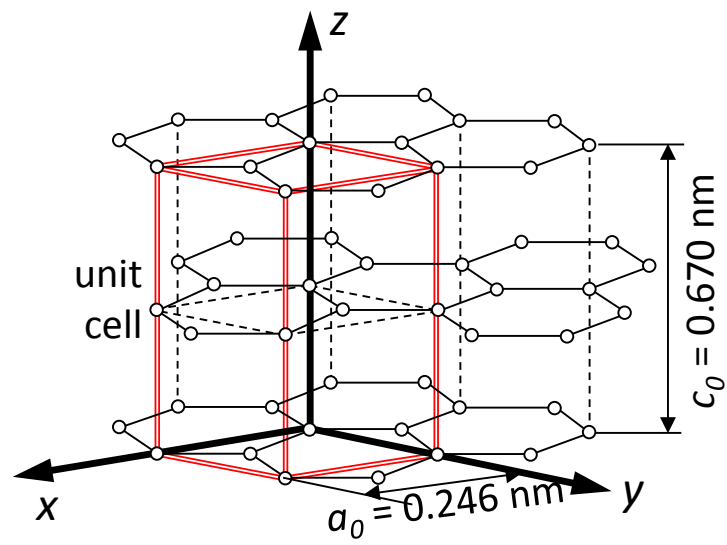


Figure 1.7 Structure of the carbon material constructed by sp^2 bonding.

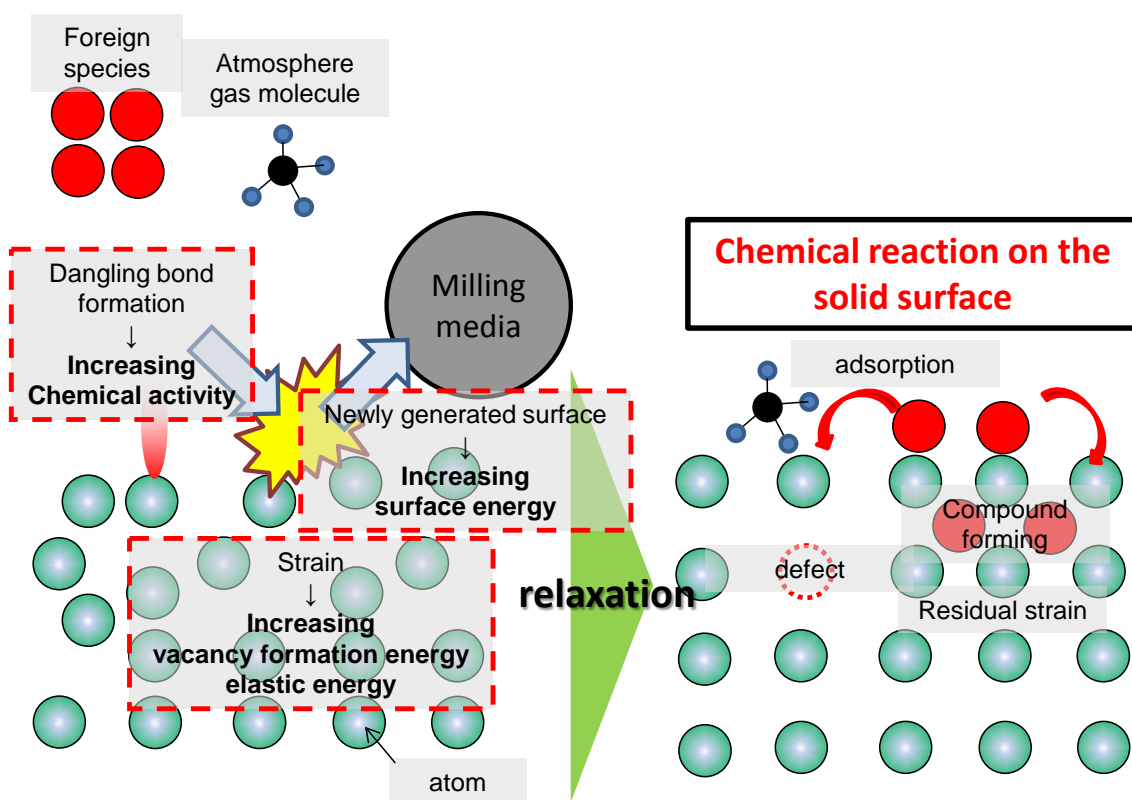


Figure 1.8 Schematic illustration of the mechanochemical reaction

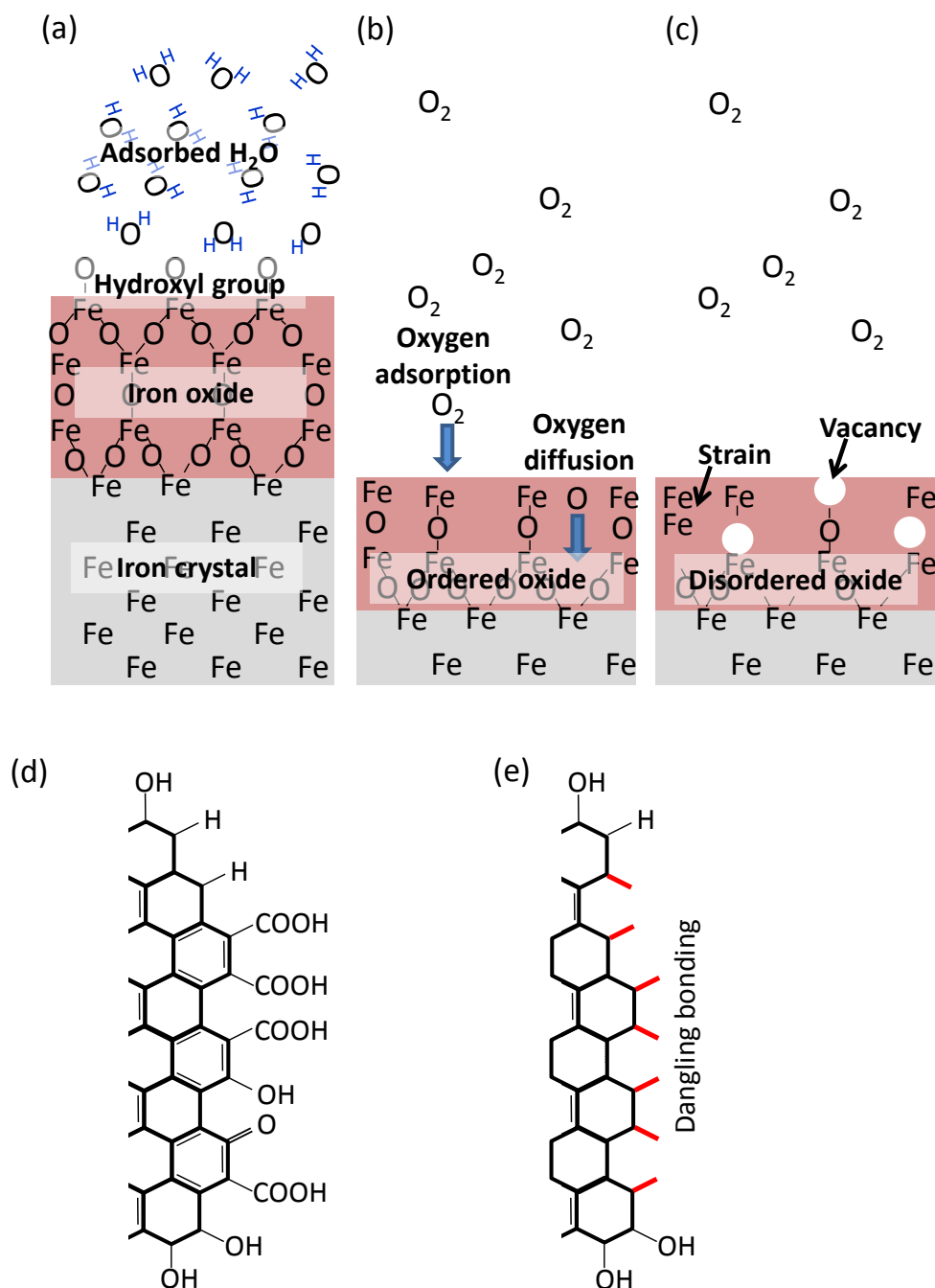


Figure 1.9 Schematic illustration of the (a) iron surface, (b) mechanochemically formed ordered structure iron oxide surface, (c) disordered structure iron oxide surface induced by mechanochemically induced strain, (d) graphite surface and (e) mechanochemically activated graphite surface.

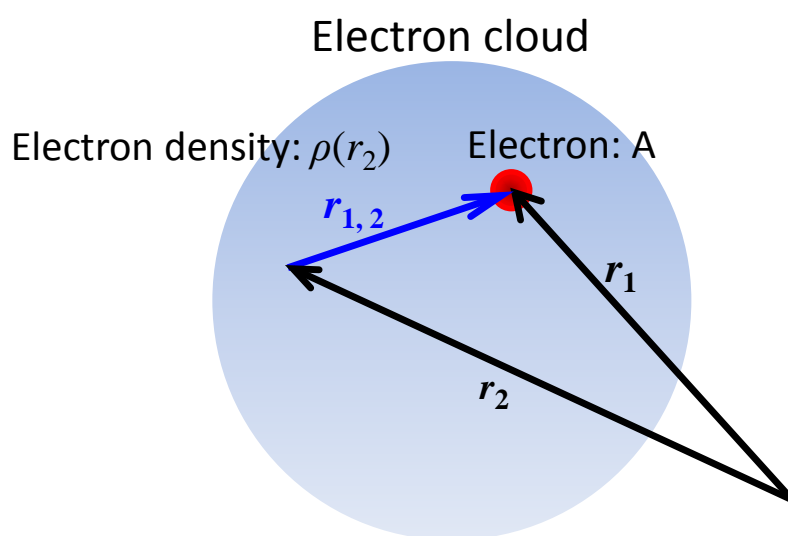


Figure 1.10 Relationship of the r_1 , r_2 and $r_{1,2}$ at equation (9).

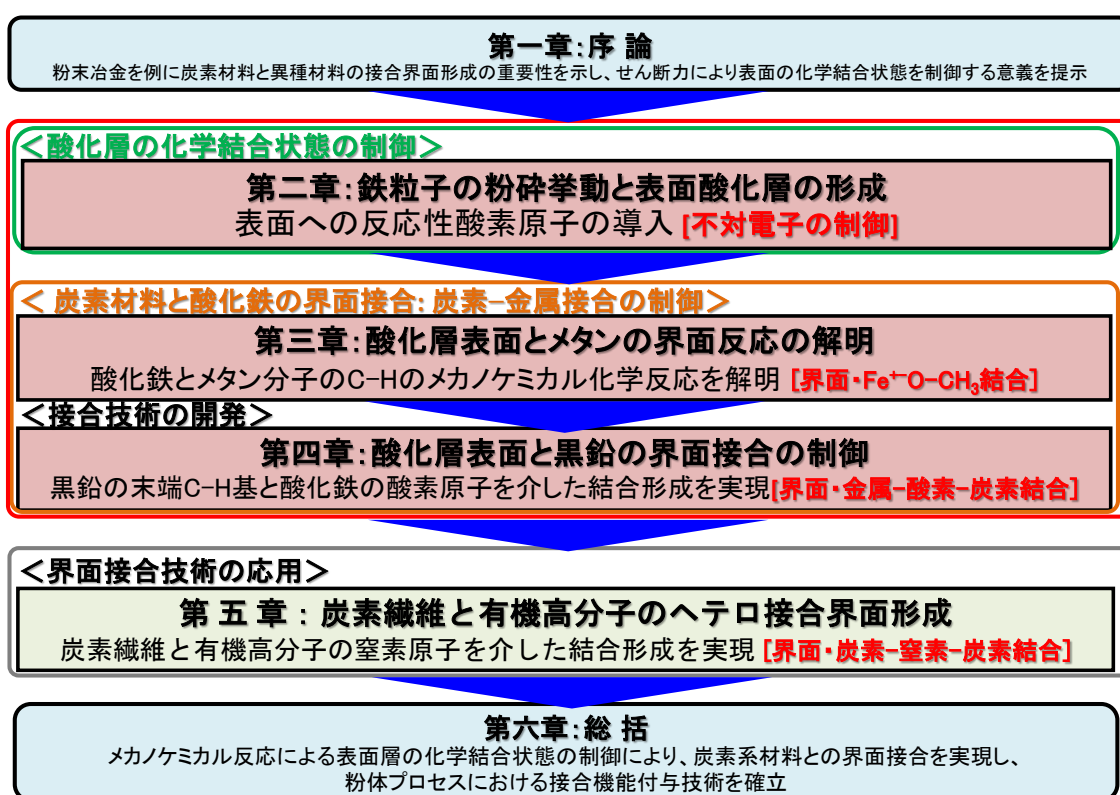


Figure 1.11 Schematic illustration of organization and purpose of this thesis

第二章

鉄粒子の粉砕挙動と 表面酸化層の形成

2-1 諸言

鉄酸化物と炭素系材料の反応に影響を与える因子の中で、最も重要な因子は鉄-酸素化合物中の酸素原子の反応性である。その酸素原子の存在状態としては、結晶格子中の酸素原子、吸着解離した原子状酸素、そして鉄酸化物中の規則性の乱れた結晶格子に存在する酸素原子の三つが挙げられる。これらの酸素原子の状態は金属酸化物触媒の特性に大きく影響することが知られている [1]。しかし、それらを作り分ける方法はいまだ報告されていない。

金属酸化物の結晶格子は気相からの酸素原子を収容可能な多くの酸素空孔を持つ。ここに配位した酸素原子は周囲の原子との結合強度が弱いため、結晶格子中の酸素原子と比較して反応性が高い [1]。このような反応性の高い酸素原子による炭素系材料との反応を工学的に応用するには結晶格子中の酸素原子、吸着解離した原子状酸素、規則性の乱れた結晶格子中の酸素の反応性の違いを明らかにすることが重要である。しかし、これら三種類の酸素原子の反応性を比較した報告は無い。

鉄酸化物と炭素系材料の反応の研究は酸化鉄の評価から始まった [2]。酸化鉄は安価で優れた触媒能を示すため、様々な触媒に応用されてきた。そのため、表面構造と化学組成を規定した様々な酸化鉄触媒における表面化学特性が調査されてきた [3]。近年では飽和炭化水素であるメタンの C-H 結合の活性化への応用が期待されている [4 - 10]。金属酵素のチトクロム P450 や MMO 等のモノオキシゲナーゼは、酸素分子を還元的に活性化して基質を一原子酸素化し、アルカンをアルコールへと転換できる [11]。また Lippard ら [12] は MMO の活性中心である鉄イオンの近傍に空孔が存在することを明らかにし、不規則構造中の酸素原子の重要性を示唆している。飽和炭化水素を接触分解したり黒鉛の前駆体を作っ

たりするような強い酸点が無いにも関わらず、活性化された酸素原子が飽和炭化水素を酸化させることは、活性化酸素が飽和炭化水素を酸化させる上で何らかの特別な作用をもっていることを示唆している。しかし、純粋な酸化鉄を使ってその機構を明らかにした報告は無い。これは構造と反応性の関係を調べる上で、構造を制御することが困難なためである。従って、表面の原子スケールの構造を制御して酸素の反応性の変化を明らかにする必要性があった。

本章では、不活性雰囲気中での粉碎により粉碎平衡状態の鉄マイクロ粒子を作製した後、メカノケミカル反応と力による表面ひずみの協奏効果によって、原子スケールの構造を制御した酸化層を形成した。すなわち図 2.1 に示すように、酸素が表面に吸着した状態 (Adsorbed state)、結晶格子を完全に形成する前の規則性の乱れた酸化物 (Distorted/Disordered lattice)、完全に酸化されて形成した結晶性の酸化物 (Ordered lattice) の 3 通りに制御した。さらに、それぞれの酸化物中の酸素原子の反応性を評価するとともに、反応性の高い酸素原子を効率的に表面へ形成する方法を確立した。

2-2. 実験方法

2-2-1. 試薬

鉄粒子(平均直径 69 μm 、純度 > 99 wt%)は、(株)高純度化学研究所 から購入した。

2-2-2. 粉碎平衡状態の鉄粒子の作製

粉碎平衡状態の鉄粒子の作製には遠心ボールミルを用いた。実験装置の概要と粉碎中の粉碎容器の側面図および上面図を図 2.2(a),(b)にそれぞれ示す。粉碎容器はステンレス棒 (JIS G 4304、SUS304)から機械加工によって製作した。容器は直径 54 mm、深さ 38 mm のボール状の形状で容積は 70 mL である。容器には粉碎中に発生する熱を逃がすための冷却水の通水経路が設けられており、粉碎中の温度は 15–20 $^{\circ}\text{C}$ に保たれる。粉碎媒体として、直径 10 mm、12 mm、14 mm の鋼球 (JIS G 4805 SUJ2) を用いた。粉碎する鉄粒子の量は 2 g とし、粉碎媒体である鋼球の数は鉄粒子の粉碎量との比が約 35 になるように決定し、それぞれ 20 個、11 個、7 個とした。粉碎容器は遠心ボールミル (日新技研 (株) 製、NEV-MA-8) に取り付けた後、粒子表面の吸着分子を除去するため、油回転ポンプを用いて容器内を 8 時間

排気した。次に容器内に高純度アルゴン(純度 99.999 %)を 200 kPa 充填し、遠心ボールミル回転数 59.1 rad/s で 32 時間粉碎した。粉碎中の容器内圧力は圧力計(オムロン 株 製、E8MS-N1)で測定した。

遠心ボールミルは粉碎容器に偏心した回転運動を与えることで粉碎媒体に運動エネルギーを与える。この時、粉碎媒体は容器壁面上を周回運動し、壁面との間に挟まれた鉄粒子に対して遠心力を与える。この遠心力が遠心ミルにおける粉碎力となる。その遠心力の大きさは式(2.1)で表される。

$$F = mr\omega^2 \quad (2.1)$$

F は遠心力、 m は粉碎媒体の質量、 r は粉碎媒体の回転半径、 ω は粉碎媒体の円運動の角速度であり、遠心ボールミルの角速度と等しい。本研究では粉碎力を鋼球の質量、具体的には直径で制御した。10 mm、12 mm、14 mm の鋼球による粉碎力はそれぞれ 153 mN、283 mN、439 mN である。また、粉碎媒体に与えられる運動エネルギーは式(2.2)で与えられる。

$$E = 1/2 nmv^2 \quad (2.2)$$

n は粉碎媒体の数、 v は粉碎媒体の回転半径 r と角速度 ω の積から与えられる粉碎媒体の周速度である。10 mm、12 mm、14 mm の鋼球に与えられる運動エネルギーの総和はそれぞれ 40 mJ、44 mJ、46 mJ である。鋼球の全質量と鉄粒子の粉碎量の比は鋼球の直径に関わらず約 35 に設定したため、運動エネルギーは各鋼球間でほぼ等しい。

2-2-3. 鉄粒子表面の酸化層の形成

2-3-1 の方法に基づいて鉄粒子を直径 10 mm の鋼球で 32 h 粉碎して粉碎平衡状態の鉄粒子を作製した後、油回転ポンプで 1 h 排気し、高純度酸素(純度:99.999 %)を 200kPa を充填し、遠心ボールミル回転数 59.1 rad/s で粉碎し、鉄粒子と酸素分子を反応させた。反応時間は 0 分、5 分、50 分、500 分とし、得られた試料はそれぞれ OIP-0、OIP-5、OIP-50、OIP-500 とした。

2-2-4. 評価・解析

粒子の形態観察及びサイズの算出は電界放出型走査型電子顕微鏡(FE-SEM: Field Emission Scanning Electron Microscope 株日立製作所製、S-4700)を用いて測定した。加速電

圧は 15 kV として、二次電子像で観察、評価した。粒子サイズは得られた像から 100 個の粒子を無作為に抽出し、その長軸と短軸の平均値で評価した。

結晶相の同定および結晶子サイズとひずみの算出は粉末 X 線回折(XRD: PANtical Co., Ltd.製、X'part Pro MPD)により行った。X 線源は CuK α 線源($\lambda = 1.5418\text{\AA}$)を用い、出力は 40 kV / 30 mA とした。ソーラースリットは 0.04 rad、発散スリット及び散乱スリットは 1°、受光スリットは 0.1 mm とし、測定モードは連続の条件で測定した。回折線の位置、回折角および半値幅は装置に付属のソフトウェアにより得た。結晶相の同定は、JCPDS 標準データ集を用いて Hanawalt 法により行った。結晶子サイズと結晶のひずみは回折角と半値幅を用いて(2.3)式から得られる Williamson-Hall プロットから計算した。

$$B = 0.9 \lambda / d + \eta \sin \theta \quad (2.3)$$

ここで、 B は半値幅、 λ は X 線源の波長、 d は結晶子サイズ、 η はひずみ、 θ は回折角である [13, 14]。 $\sin \theta$ を x 軸、 B を y 軸に取り最小二乗法で得た直線の傾きと切片から結晶子サイズ d とひずみ η が得られる。プロットは(110)、(211)、(220)面の回折角 θ と半値幅 B から得た。また標準データとしてシェラーの式 [15] によっても結晶子サイズを得た。計算に際しては(110)、(211)、(220)の半値幅の平均値を用いた。

試料を構成する結晶相の体積比率は、参照強度比法によって算出した。参照強度比法は XRD パターンから酸化鉄の体積比率を簡易的に定量する方法である。算出に当たっては、ICSD(Inorganic Crystal Standard Database)カードに記載されている RIR(Reference Intensity Ratio)値と呼ばれる、同体積の α -Al₂O₃ に対する各材料の最強回折ピークの積分強度の比率を用いる。各結晶相の最強回折ピークの積分強度を RIR 値で割って得られる値の比率が、各結晶相の体積比率となる。

比表面積は及び細孔構造はクリプトン吸着測定装置(日本ベル(株)製、Belsorp-max)を用いて測定、評価した。比表面積、クリプトンの分子量 83,800、吸着断面積 0.202 nm² として解析ソフト(日本ベル社製、BEL MasterTM)を使い、BET 法により得た。

表面近傍層の結晶相の同定はラマンスペクトル分析(Raman: 日本分光(株)製、NRS-7200)により行った。励起光源は Nd:YVO₄ レーザ($\lambda = 532 \text{ nm}$)を用い、試料の変質を防ぐため、レーザーパワーは 3.56 mW とした。測定ラマンシフト範囲は 900 cm⁻¹ から 100 cm⁻¹、積算回数 100 回、走査速度 425 cm⁻¹s⁻¹、分解能 6.8 cm⁻¹ の条件で測定し、charge-coupled-device

検出器を用いた。

粒子表面の電子状態は X 線光電子分光分析(XPS: X-ray Photoemission Spectroscopy 日本電子(株)製、JPS-9010TR)により行った。X 線源は $\text{AlK}\alpha$ 線源($E = 1.4866 \text{ keV}$)を用い、出力は $10 \text{ kV} / 10 \text{ mA}$ 、スポットサイズは $100 \mu\text{m}$ とした。測定室内のベース圧力は $1.3 \times 10^{-6} \text{ torr}$ 近辺で維持した。ここで、各電子軌道の表記は元素記号、主量子数、方位量子数で表記する(例: $\text{Fe } 2p$)。測定結合エネルギー範囲は $\text{Fe } 2p$ が 703.0 eV から 730.0 eV 、 $\text{O } 1s$ が 525.0 eV から 535.0 eV 、パスエネルギーは $\text{Fe } 2p$ 、 $\text{O } 1s$ 共に 23.5 eV 、分解能は 0.1 eV の条件で測定した。試料の帯電によるピークシフトは汚染炭素の $\text{C } 1s$ の 284.8 eV [16] で補正した。多重非弾性散乱によるピークバックグラウンドは Shiley 法 [17] によって除去した。スペクトルはガウシアン関数を使ってピーク分離を実施した。既報を参考に、エネルギー、ピーク数、ピーク位置とピーク幅を固定し、ピーク強度のみをフィットした。その後の最適化の過程において、エネルギーとピーク幅を残差が $3.0 \times 10^{-4} - 8.0 \times 10^{-3}$ になるまで最適化し、各成分に対する分離ピークを得た。スペクトルにおいて、測定値からバックグラウンドを差し引いた値を黒、分離後の各成分のスペクトルを緑、分離後のスペクトルの合算値を赤で示す。サテライトピークは Sat. と表記した。分離した XPS スペクトルにおいて、金属鉄の $\text{Fe}^0 2p_{3/2}$ のピーク強度 $I(\text{Fe}^0 2p_{3/2})$ とすべての $\text{Fe } 2p$ 軌道のピーク強度の合計値 $I(\text{Fe total})$ の比はそれぞれのピーク面積を使って、 $I(\text{Fe}^0 2p_{3/2}) / I(\text{Fe total})$ で計算した。これは表面層の金属鉄の割合を示す。一方、 $\text{O } 1s$ のピーク $I(\text{O } 1s)$ と $\text{Fe}^0 2p_{3/2}$ のピーク $I(\text{Fe}^0 2p_{3/2})$ の比も $I(\text{O } 1s) / I(\text{Fe}^0 2p_{3/2})$ で計算し、これは表面層の酸素原子の割合を示す。

ESR スペクトルは(ESR: Electron Spin Resonance, 日本電子(株)製、JES-RE2X) を使い 77K で分析した。5 mg の試料を石英管に入れ、内部の空気をロータリーポンプで排気し、電磁波の周波数は 9.075 GHz 、出力は 0.2 mW とし、変調幅は 0.079 mT として、ESR スペクトルを得た。

2-3. 結果および考察

2-3-1. メカノケミカル反応による粉砕平衡状態の鉄粒子の作製

図 2.3(a-d)に 153 mN で粉砕した鉄粒子の粉砕時間ごとの代表的な FE-SEM 像を示す。図 2.3(a)に示すように、粉砕前の鉄粒子のサイズは $69.5 \pm 17.9 \mu\text{m}$ であった。図 2.3(b)に示す

ように、2時間の粉砕によって、粒子は扁平化し、そのサイズは約 150 μm の最大値を示し、そこから図 2.3(c)に示すように緩やかに減少した。16 時間後、粒子サイズは $6.9 \pm 3.6 \mu\text{m}$ で平衡状態に達し、図 2.3(d)に示すような一様なサイズの粒子形状を示した。図 2.3(e)に粉砕時間に対する平均粒子サイズの変化を粉砕力ごとに示す。粉砕時間に対する平均粒子サイズの変化は粉砕力と対応がみられなかった。図 2.3(e)中に示すように、粉砕初期の 0 時間から 2 時間においては、鉄粒子は扁平化し、溶着し、破壊され、さらに溶着される。従って、粒子サイズは粉砕初期の扁平化と新生表面の溶着によって増大する。同時に粉砕力による塑性変形に伴い、粒子中で転位が増殖するとともに移動し、加工硬化が進行し結晶粒界が形成される [19]。従って、2 時間以降は鉄粒子の加工硬化に伴う脆化により粒子の破壊が進行し、粒子サイズは減少する。結果として、16–32 時間の間に一様な鉄粒子を得ることに成功した。

図 2.4 に反応時間 0 時間、0.5 時間、2 時間、8 時間、16 時間、24 時間、32 時間における粉砕力ごとの鉄粒子の XRD パターンをしめす。全ての回折パターンは $\alpha\text{-Fe}$ に帰属された。粉砕時間に伴う回折ピーク位置の変化はなく、半値幅のみが増大した。塑性変形によって結晶子サイズは減少し、ひずみが増大することが報告されている [20]。本研究においては、鉄粒子中の結晶子サイズの減少と原子レベルのひずみの増大は、粉砕力による粒子の塑性変形によって誘起されたと考えられる。さらに、図 2.5 に示すウイリアムソンホールプロットから、結晶子サイズとひずみを解析した。粉砕に伴う(200)面の回折ピークの広がり(110), (211),(200)より大きい。この(200)面のピークの特異性は鉄の結晶格子の $\langle 100 \rangle$ 方向への強度異方性によるものである [21, 22]。そのため、(200)面の回折ピークはプロットから除外した。また、図 2.5 に示す全てのウイリアムソンホールプロットにおいて明らかに切片が認められる。このことは半値幅が結晶子サイズとひずみの両方に起因していることを示す。

図 2.5 に示す (110)、(211)、(200)面から得られたウイリアムソンホールプロットに基づく、反応時間に対する結晶子サイズとひずみの変化を図 2.6(a)、(b)にそれぞれに示す。0 時間における鉄粒子の結晶子サイズは 200 nm であった。2 時間の粉砕で 650 nm の最大値を取り、16 時間で 50 nm まで減少し、以後は一定になった。ここで、シェラーの式による結晶子サイズを図 2.7 に示す。16 時間において結晶子サイズは 15 nm まで減少し、これはウイリ

アムソンホールプロットから得られた値より小さい。ウィリアムソンホールプロットに明確な切片が認められることから、本研究では半値幅はひずみの情報を含んでおり、本研究における結晶構造の評価にはシェラーの式ではなくウィリアムソンホールプロットを適用した。

図2.6(b)に示すように、0 時間におけるひずみは0.04で、24 時間で0.012となり、以後は一定になった。一般的に、多結晶体中の結晶子サイズの成長は、結晶粒界エネルギーを減らすために生じる [23]。結果として結晶子サイズは周囲の温度で決定される [23 – 25]。塑性変形は材料の温度を上昇させる [26]。従って、粉砕初期の塑性変形は、局所的な温度上昇をもたらし、この温度上昇が粉砕初期の結晶子サイズの増大を誘起したと考えられる。

粉砕後期における結晶子サイズおよび、ひずみの変化の飽和は、転位の運動による塑性変形、温度による再結晶、構造欠陥の再結晶が動的平衡に達したことを示している [27, 28]。特に、塑性変形が生じなくなったことから、媒体から粒子に作用する粉砕力は、粒子の変形や破壊を誘起する圧縮力から、粒子表面に作用するせん断力に変換されるようになったと考えられる。表2.1に示すように、反応時間32 時間の粉砕平衡状態における鉄粒子の粒子サイズと結晶子サイズは粉砕力と相関が無かった。従って、結晶子サイズとひずみ量は32 時間で平衡状態に到達し、その挙動は力に対して相関が無いことが明らかである。以上より、32 時間の粉砕した粒子を粉砕平衡状態の鉄粒子と規定し、以後の酸化層の形成処理に供した。

2-3-2. 鉄粒子表面への酸化層の形成

図2.8に酸素分子と反応させた粉砕平衡状態の鉄粒子の各反応時間における代表的なFE-SEM像を示す。粒子サイズと凝集状態は、図2.9(a-f)に示すようにOIP-5およびOIP-50においては酸素との反応前と変化が認められなかった。一方、OIP-500においては粒子サイズは0.50–4.82 μm の分散状態になった。結晶子サイズと形状から、粉砕平衡状態の鉄粒子は、結晶子サイズ50 nmの多結晶状態であると考えられる。

図2.9に酸素分子と反応させた鉄粒子の各反応時間におけるクリプトン吸脱着等温線を示す。また、粉砕前の鉄粒子のクリプトン吸脱着等温線を図2.10に示す。図2.9、2.10に示すように不活性雰囲気における粉砕前後において、等温線と S_{BET} はほぼ変化が無く、 S_{BET} 値は

0.34 m²/g、045 m²/gであった。一般的に吸着質と吸着体の相互作用や分子間相互作用に応じて多くの等温線形状があるが、これらはBrunauerらによって分類されている [29]。Brunauer, Deming, Deming and Teller (BDDT)分類は6つのカテゴリで構成され、吸着等温線のIUPAC分類の基礎となっている [29, 30]。図2.9および図2.10に示すこの等温線はType IIであり、粒子は、吸着質と吸着体の強い相互作用を有する無孔性もしくはマクロ孔を持つことが示された。また比表面積は、表2.2に示すようにOIP-5からそれぞれ0.36 m²/g、0.51 m²/g、1.07 m²/gと増加した。特にOIP-50とOIP-500の差が著しい。この結果は粒子の分散状態が大きく変化したFE-SEM像ともよく一致する。

図2.11に、粉碎平衡状態の鉄マイクロ粒子を酸化雰囲気下で粉碎中の、容器内圧力の変化を示す。容器内圧力は粉碎中のみ減少し、粉碎を停止している間は変化しなかった。このことから、粉碎によって誘起されたメカノケミカル反応によって酸素が鉄粒子に吸着・拡散していることが示唆された。

図2.12に酸素分子と反応させた鉄粒子の粉碎時間ごとのXRDパターンを示す。図2.12(b)に示すように、OIP-5では新しいピークは認められないが、OIP-50においては α -Feのピークに加えてFe₃O₄の(311)と α -Fe₂O₃の(110)面に帰属される小さいピークが認められる。OIP-500においてはFe₃O₄および α -Fe₂O₃のピークが明らかである。従って、粉碎に伴う酸素分子との反応によってFe₃O₄と α -Fe₂O₃の混合酸化物が形成されたと考えられる。これは反応時間の短い領域において鉄粒子の表面に極めて薄い結晶性の低い鉄酸化物が形成されたことを示唆している。

各試料中の酸化相の体積割合を表2.3に示す。体積割合は二種類の方法で算出した。図2.12(c)に示すように、各試料のXRDパターンの各相の最強回折ピークをピーク分離し、得られた積分強度から参照強度比法にて算出した。さらに比較のため、粉碎中の容器内の圧力減少量から見積もった、鉄粒子に吸収された酸素量からも酸化相の体積を計算し、併記した。いずれの算出法においても、酸化処理時間の最も長いOIP-500が酸化相の割合が最も多く、処理時間が短くなるほど酸化相の割合は減少した。また、各試料における酸化相の量は、算出方法に関わらずほぼ同一であった。以上から、圧力減少分の酸素は鉄粒子との反応に使われていると考えられた。

表2.2に示すように、結晶子サイズとひずみは酸素との反応が進むにつれて減少し、

OIP-5において79.3 nm、0.012であった結晶子サイズとひずみはOIP-500においては33.6 nm、0.007まで減少した。Katoらは、真空中で、鉄および、酸化鉄間の摩擦係数を測定し、鉄においては0.9、 Fe_3O_4 では0.6、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ では0.3であることを見出した [72]。媒体から鉄粒子に作用する力は、圧縮力とせん断力に分解される。このせん断力は粒子間の摩擦係数と圧縮力で決まる。従って、酸化物が粒子表面に形成され、粒子間の摩擦係数が減少することで、せん断力が減少し、圧縮力が増加することで、粒子が破壊され、それに伴う転位の移動が生じ、粒界が形成され、結晶子サイズが減少したと考えられる。また、粒子同士の衝突は界面における局所的な温度上昇を誘起する。温度上昇によるひずみの影響として、775 Kで保持すると10秒でひずみは回復するが、結晶子サイズは3600 秒保持しても、完全に回復しないことが知られている [23, 41]。すなわち、ひずみの方が短時間の昇温で減少する。本研究においては粉碎による局所的かつ極めて短時間の温度上昇によってひずみのみが回復したと考えられる。

図2.13に酸素分子と反応させた鉄粒子の粉碎時間ごとのラマンスペクトルを示す。全ての試料において、 $100\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ の範囲に Fe_3O_4 と $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ に帰属されるピークが認められた。これはXRDで酸化鉄の回折ピークが認められない、もしくは非常に微弱であったOIP-5およびOIP-50においても酸化鉄が形成されていることを示している。各ピークの帰属としては、 Fe_3O_4 は D'_{4h} 磁気群に分類され、4つのフォノンラインが観測され、 668 cm^{-1} の A_{1g} モード、 538 cm^{-1} と 193 cm^{-1} の T_{2g} モード、 306 cm^{-1} の E_g モードに帰属される [31]。一方、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ は D^6_{3d} 空間群に属し、7つのフォノンラインが観測され [32, 33]、 225 cm^{-1} と 498 cm^{-1} の A_{1g} モード、247、293、299、412、 613 cm^{-1} の E_g モードに帰属される [31]。 Fe_3O_4 と $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ のピーク強度の比率としてはOIP-0.08において Fe_3O_4 の比率が高く、酸素との反応時間が長くなるにしたがって $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の割合が増加する。既報 [41 - 44] にあるようなメカノケミカル反応による局所的な温度上昇がミリング中の摩擦によって発生していれば [37 - 40]、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ は相転移を示す [34, 35]。 Fe_3O_4 相は $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (200 °C付近)への相転位を経由した後 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (400 °C付近) [38, 39] に変化する。一方、本研究では 700 cm^{-1} でピークを持つ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ や 360 cm^{-1} にピークを持つ $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ のピーク [36] が認められないことから、表面酸素原子は鉄酸化物構造を形成するために鉄粒子の結晶粒界を通じて粒子内部に拡散し、表面近傍から直接的に $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ のような酸化物が生成していることを示している。

ラマン分光は(2.4)式で示される吸収率によって光学スキンデプス δ においてサンプル表面を分析する手法である。

$$\delta = \lambda / (4\pi k) \quad (2.4)$$

ここで λ は励起レーザーの波長、 k は複素屈折率の虚部である。 δ は α -Fe、 Fe_3O_4 、 α - Fe_2O_3 でそれぞれ、39、75、77 nm と見積もられた。従って、鉄酸化層は単純なメカノケミカル反応によって表面近傍に形成され、OIP-5 においては特に Fe_3O_4 相が形成された。

図2.14に酸素と各時間反応させた鉄粒子のFe 2*p*のXPSスペクトルを示す。一般にXPS分析において電子の浸透深さは1-3 nm [41 - 43] であるが、AlK α 線によって励起したFe 2*p*_{3/2}の光電子の非弾性平均自由行程は1.2 nmであること [44] から、本スペクトルは酸化鉄層の表面近傍の構造を反映している。703 eV付近のピークはIn 3*p*_{1/2}に帰属され、これは試料固定の際に用いたインジウムフォイルによるものである。これを除くと、いずれの試料においてもスペクトル中には4つの明確なピークが認められ、特にFe 2*p*_{3/2}とFe 2*p*_{1/2}に帰属される二つの強いピークが認められる。四つのエネルギー状態が縮重したFe 2*p*_{3/2}のスペクトル形状はスピン軌道相互作用 [45 - 47] のためFe 2*p*_{1/2}よりもピーク面積が2倍になる。測定されたピーク位置はFe 2*p*_{3/2}が710.6 eV、Fe 2*p*_{1/2}が724.0 eVであり、これらは Fe_3O_4 相と α - Fe_2O_3 相のピーク位置の中間に位置し、明らかにFeO相 [45 - 47] とは異なる。このことから、表面近傍には Fe_3O_4 と α - Fe_2O_3 が混在し、鉄イオンは Fe^{2+} と Fe^{3+} の二種類が存在することが示された。

代表的なピーク分離例を図2.15に示す。酸化鉄の複雑な光電子スペクトルを理論計算で解明する試みが報告され [48 - 51]、それらは実験結果とよく一致している。それらの報告によれば、Fe 2*p*_{3/2}のピークは4から6個のピークで構成されることが提案されている [48 - 51]。このFe 2*p*_{3/2}の多重項分裂によるピークに加えて現れる低エネルギー側と高エネルギー側の裾野のピークは鉄イオンの近傍の欠陥形成に伴う価数の低い鉄イオンを示す [52]。本研究では、その表面近傍の鉄イオンの周囲における酸素原子の欠陥形成を示す、Fe 2*p*_{3/2}のピークの裾野の幅、すなわち、ピークの幅は酸素中での反応時間に関係なく同じであった。さらにピーク分離の結果、Fe 2*p*のスペクトルは Fe^0 2*p*_{3/2}の金属鉄に帰属される707.1 eV、 Fe^{2+} 2*p*_{3/2}に帰属される709.4-710.3 eV、 Fe^{3+} 2*p*_{3/2}に帰属される710.3-711.4 eV、 Fe^0 2*p*_{1/2}の金属鉄に帰属される720.5 eV、 Fe^{2+} 2*p*_{1/2}に帰属される722.8-723.1 eV、 Fe^{3+} 2*p*_{1/2}に帰属される723.6-724.6 eV [53 - 63] の6つのピークが認められた。このことから、表面近傍には Fe^0 、 Fe^{2+} 、

Fe^{3+} の3種類のイオンが存在することが示された。さらに三つのサテライトピークが存在し、 $\text{Fe}^{3+} 2p_{3/2}$ に関連する $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ のサテライトピークが718 eV [64] 付近に認められる。このサテライトピークは酸化物の相を識別するのに有用である。サテライトピークの形成機構は次のように説明される。入射したX線によって光電子が励起され光電子が形成される行程において3d軌道に形成されるホールは終状態の電子配置を再配置させる。具体的には酸素の2p軌道から鉄の3d軌道への電荷移動が生じる。その結果、配置間相互作用によってサテライトピークが形成される [65]。一方、 Fe_3O_4 は図2.14(a)に示すようなサテライトピークを持たない。これは逆スピネル構造の八面体配置の酸素原子を持つ Fe^{2+} 、八面体配置の酸素原子を持つ Fe^{3+} 、そして四面体配置の酸素原子を持つ Fe^{3+} の配置間相互作用によるピークが互いに相殺するためである [65]。以上より、ミリングによって Fe^{3+} イオンと Fe^{2+} イオンの酸化状態が混合され、 Fe_3O_4 相と $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 相が表面に形成され、 O^{2-} イオンが八面体位置に配置する Fe^{3+} イオンと Fe^{2+} イオン、そして四面体位置に配位する Fe^{3+} イオン [65] になったと考えられる。

図2.15に示すように、粉碎前の鉄粒子においては707.1 eVに $\text{Fe}^0 2p_{3/2}$ に帰属されるピークが認められる。このピークは酸素との反応時間と共に減少し、OIP-500では完全に消滅する。その傾向は図2.14(c)の $I(\text{Fe}^0 2p_{3/2})/I(\text{Fe total})$ にも認められる。これは表面近傍における金属鉄が減少していることを示す。すなわち反応初期においては、 Fe^{2+} イオン中で凝集したクラスターや非晶質の鉄酸化物クラスターが鉄表面に形成される。反応時間の増加に従って酸化層は成長して、膜厚が大きくなり、酸化鉄のエスケープレングスである、1.2 nmを超えたと考えられる。

図2.14(b)に粉碎した酸素と各時間反応させた鉄粒子のO 1sのXPSスペクトルを示す。全てのスペクトルは酸化鉄中の酸素原子 [53 - 63] と酸化鉄表面のヒドロキシル基もしくは吸着した水蒸気由来のヒドロキシル基に分離された。酸化鉄中の酸素原子に帰属されるピーク位置は反応時間に対して変化が無く、ほとんど同一であった。これは鉄イオンに対する酸素の配位状態にO 1sのピーク位置が影響を受けないためである [66]。一方、図2.14(d)に示すように、 $I(\text{O 1s})/I(\text{Fe}^0 2p_{3/2})$ は時間とともに増加する。このことから、表面酸化層は、反応初期においては酸素の組成比の低い Fe_3O_4 の割合が多く、反応が進むにつれて酸素の組成比の高い $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が増加すると考えられる。図2.14(c)から、酸素原子は表面近傍層と効率

よく反応し、金属鉄原子は反応時間と共に表面近傍層中で減少していくと考えられる。

表2.4に表面酸化層の厚みの計算結果を示す。XRDパターンと圧力減少量から求めた、鉄粒子中の酸化物相の体積割合の一致から、雰囲気酸素は全て酸化層の形成に使われたことを示した。そこで、雰囲気酸素の減少量から酸化相の体積を計算し、これを各試料の比表面積で割って、酸化層の厚みを求めた。その結果、酸化層の厚みはOIP-5では1.79 nmで、酸素雰囲気中での粉碎時間が大きくなるにしたがって増大し、OIP-500では60.1 nmとなった。すなわち、メカノケミカル反応で形成された酸化層の厚みはナノメートルオーダーであると考えられた。

酸素と反応させた鉄粒子の表面ダングリングボンドの状態を調べるために、図2.16(a)に示すESRスペクトルを得た。反応時間が8.0hの規則格子の粒子にはピークが認められなかったが、OIP-5においては330.6 mT($g = 2.03$)に半値幅0.1 mTの鋭いピークが認められた。ガラスのような酸化物中の Fe^{3+} イオンは半値幅 300 mTの幅の広いピークを $g = 2.03$ に示すことが知られており [67]、明らかにこのピークとは異なる。従って、 Fe^{3+} に配位している酸素原子は $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 相にみられる八面体配置であり、酸素空孔は存在しないと考えられる。XPS分析における Fe^{3+} イオンの周りの酸素原子の配置に欠陥が無いことを考えると、このESRシグナルは Fe^{3+} イオンによるものではないと考えられる。従って、この鋭いピークは Fe^{3+} イオンの欠陥によって生じた、不対電子を有する酸素原子に起因すると考えられる。図2.16(b)に圧力減少量から見積もった表面酸素量と不対電子量のプロットを示す。表面酸素量が増加するほど、不対電子量は減少した。このことから、不対電子量は、酸化膜の膜厚が増加するほど減少することが見出された。Liuら [73] は、分子線エピタキシー法で形成した Fe_2O_3 の0001表面にはメチルラジカルが形成することから、不対電子が形成していることを報告している。これは、原子配置が表面においては、不連続であり、結合相手を失った原子が多く存在しているためと考えられる。メカノケミカル反応で得られた酸化層は、粉碎によるひずみと、その膜厚が薄いことによる、基材の金属鉄の結晶構造から影響を受けて、その原子配置が乱れていると考えられる。そのため、結合相手が不在の原子が多数存在し、不対電子が形成されたと考えられる。OIP-500の酸化膜においては、膜厚が厚く、XRDによる分析からも明らかのように、結晶性も高いため、不対電子が少ないと考えられる。

2-3-3. 酸化層の形成メカニズムと化学モデル

ラマン分光およびXPSによる表面分析の結果を基に、DV-X α 分子軌道計算に用いるクラスターモデルを考察した。図2.17(b)に示すように、表面に α -Fe₂O₃の結晶相が形成しているOIP-500のモデルクラスターは、結晶構造を α -Fe₂O₃とし、最表面は安定かつ、結晶成長の際に最表面になりやすい(0001)面 [18] を表面とした。OIP-5においては、最表面をFe₃O₄の111面とした。ESRによる分析の結果から、Fe₃O₄の最表面にはFe²⁺イオンの空孔が存在しており、酸素原子の対電子を誘起する鉄イオンの欠陥が形成されていると考えられる。そのプロセスとしては次のように考えられる。すなわち、(2.4)式に示すように、酸素原子の吸着によるFe²⁺の空孔サイトの形成が生じる。



Fe²⁺の空孔サイトの形成に伴い、2価分の電荷を補償する必要がある。粉碎に伴い、酸化層の組成はFe₃O₄から α -Fe₂O₃に変化していくことから、Fe²⁺はFe³⁺に変化していくと考えられる。そのため、電荷の補償元としては、Fe²⁺が考えられる。さらに、空孔サイト周辺の酸素は最も空孔の影響を受けるため、同様に補償元として働くと考えられる。以上より、式(2.5)および(2.6)に示すような電荷補償が生じると考えた。



以上より、図2.17(a)に示すようにFe₃O₄の(111)面の鉄イオンを一つ取り除いたクラスターをOIP-5のモデルクラスターとした。

以上より、メカノケミカル反応による非晶質の酸化鉄表面の形成メカニズムを考察する。粉碎中において、鉄粒子表面の鉄酸化物、ヒドロキシル基、吸着水が除去され、活性な剥き出しの鉄表面が形成される [68]。反応初期において、雰囲気中の酸素分子が活性な鉄表面に効率的に吸着し、活性な原子状酸素を形成する。同時に表面近傍にひずみが導入され、結晶子サイズが減少し、空孔形成エネルギーや弾性エネルギーが増大し、表面の結晶構造が不安定化する。そのため、酸素分子は粒子内部に容易に拡散し、さらに、粉碎で生じる局所的な温度上昇によって拡散が熱力学的に加速される。温度上昇が局所的であるため、酸素の拡散、すなわち酸化層の形成は表面近傍のみに限定される。次の段階では、酸素原子が鉄イオンの周囲に配位しFe³⁺クラスターを形成するが、結晶性は低く、その構造は歪ん

でいる。この時、 Fe^{2+} の欠陥によって酸素原子に不対電子が形成される。最終段階では、 Fe^{3+} クラスターは酸素分子との反応によって効率的に成長し結晶を形成する。これは欠陥に伴う不対電子が少ないことを意味する。すなわち、表面近傍の格子構造を時間的に制御することに成功した。均一系の酸化鉄による水素原子の引き抜き反応の研究では、効率的な反応のためには酸素原子と鉄原子間の分子軌道の相互作用の重要性が示されている [69 – 71]。本研究では、O原子の周りの Fe^{2+} の欠陥が形成された際に、酸化鉄中の Fe^{2+} のd軌道と相互作用する O^{2-} のp軌道が結合相手を失うことで、反応性が向上したと考えられる。すなわち、メカノケミカルによって制御された構造により、反応性が向上したと考えられる。表面構造制御により反応性を向上させた表面は、触媒反応のような新しい化学反応における活性種としての作用が期待される。

2-4. 結言

本章では、不活性雰囲気中で、粉碎平衡状態の鉄マイクロ粒子を作製して、酸化雰囲気中での逐次的な粉碎によって酸化層を鉄粒子表面へ形成する方法を確立した。まず、粉碎による鉄粒子の表面ひずみの制御法を確立し、粉碎平衡状態の鉄マイクロ粒子を作製した。さらに、酸素分子とのメカノケミカル反応と力による表面歪みの協奏効果によって、膜厚が数原子スケールの酸化層を効率的に表面へ形成する方法を見出した。この酸化層は2つの相の鉄酸化物($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4)で構成されており、最表面においては粉碎初期には Fe_3O_4 が支配的であり、粉碎時間が伸びるに従い $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が支配的になっていくことがわかった。

次に、その酸化鉄に反応性の高い酸素原子が形成されるプロセスを明らかにした。すなわち、酸化層中に、不対電子を持った酸素原子が形成し、その量は、酸化層の膜厚が増加するにしたがって、減少することを見出した。これは、粉碎によるひずみと薄膜であることによる基材の金属鉄層の構造からの影響により、酸化層の原子配置が乱れ、結合相手を失った酸素原子が増加したためと考えられた。メカノケミカル反応による鉄粒子の表面の反応性の増強法を提案したのは本研究が初めてであり、鉄酸化物の活性化研究に新たな視点を与えると期待される。

2-5. 参考文献

- [1] Seiyama, T.; Yamazoe, N.; Eguchi, E. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1985**, *24*, 19–27.
- [2] Satterfield, C. N. *Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice*; 2nd ed.; Ch. 8 McGraw-Hill, New York, 1991.
- [3] Shaikhutdinov, Sh. K.; Joseph, Y.; Kuhrs, C.; Ranke, W.; Weiss, W. *Faraday Discuss.* **1999**, *114*, 363–380.
- [4] Bergman, R. G. *Science* **1984**, *223*, 902–908.
- [5] Arndtsen, B. A.; Bergman, R. G.; Mobley, T. A.; Peterson, T. H. *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 154–162.
- [6] Crabtree, R. H. *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 245–269.
- [7] Crabtree, R. H. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 987–1007.
- [8] Gesser, H. D.; Hunter, N. R.; Prakash, C. B. *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 235–244.
- [9] Lunsford, J. H. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 970–980.
- [10] Schneider, J. J. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1068–1075.
- [11] Malmstrom, B. G. *Annu. Rev. Biochem.* **1982**, *51*, 21–59.
- [12] Lippard, A.; Liu, K. E.; Wang, D.; Huynh, B. H.; Edmondson, D. E.; Salifoglou, A. *J. Am. Chem. Soc.* 1994, *116*, 7465–7466.
- [13] Klug, H. P.; Alexander L. E. “*X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials*”, John Wiley and Sons, New York, 1984.
- [14] Suryanarayana, C. *Prog. Mater. Sci.* **2001**, *46*, 1–184.
- [15] Scherrer, P. *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen* **1918**, *26*, 98–100.
- [16] Moulder J F, Stickle W F, Sobol P E, Bomben K D, “*Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*”, Perkin-Elmer Co: 1992.
- [17] Shirley, D. A. *Phys. Rev. B* **1972**, *5*, 4709–4714.
- [18] Ma, X.; Liu, L.; Jin, J.; Stair, P. C.; Ellis, D. E. *Surf. Sci.* **2006**, *600*, 2874–2885.
- [19] Klug, H. P.; Alexander L. E. *X-ray diffraction Procedures for Polycrystalline and amorphous materials*, John Wiley and Sons, New York, 1984.
- [20] Aymard, L.; Delahaye-Vidai, A.; Portemer, F.; Disma, F. *J. Alloys Compd.* **1996**, *238*, 116–127.
- [21] Holzer, J. C.; Birringer, R.; Eckert, J.; Krill III, C. E.; Johnson W.L. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1992**, *272*, 283–288;
- [22] Smithells, C. J.; Brandes, E. A. *Smithells metals reference book*, Butterworths, London, 1983.
- [23] Malow, T. R.; Koch, C. C. *Acta. Mater.* **1997**, *45*, 2177–2186.
- [24] Beck, P. A.; Kremer, J. C.; Demer, L. J. Holzworth, M. L. *Trans. AIME* **1948**, *175*, 372–400.

- [25] Burke, J. E. *Trans AIME* **1949**, *180*, 73–91.
- [26] Rusinek, A.; Klepaczko, J. R. *Mater. Des.* **2009**, *30*, 35–48.
- [27] Börner, I.; Eckert, J. *Mater. Sci. Eng. A* **1997**, *A226-228*, 541–545.
- [28] Révész, Á.; Ungár, T.; Borbély A.; Lendvai, J. *Nanostruct. Mater.* **1996**, *7*, 779–788.
- [29] Brunauer, S.; Deming, L.; Deming, W. E.; Teller, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, *62*, 1723–1732.
- [30] Rouquerol, J.; Avnir, D.; Fairbridge, C. W.; Everett, D. H.; Haynes, J. H.; Pernicone, N.; Ramsay, J. D. F.; Sing, K. S. W.; Unger, K. K. *Pure & Appl. Chem.*, **1994**, *66*, 1739–1758.
- [31] De Faria, D. L. A.; Vanâncio Silva, S.; De Oliveira, M. T. *J. Raman Spectrosc.* **1997**, *28*, 873–878.
- [32] Porto, S. P. S.; Krishnan, R. S. *J. Chem. Phys.* **1967**, *47*, 1009–1012.
- [33] Bhagavantam, S.; Venkatarayudu, T. *Proc. Indian Acad. Sci. Sect. A* **1939**, *10*, 224–228.
- [34] Goto Y. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1964**, *3*, 739–744
- [35] DeBoer, F. E.; Selwood, P. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 3365–3367.
- [36] Liang, Y.; Krol van de R. *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *479*, 86–90.
- [37] Iwasaki, T.; Satoh, M.; Koga, *Powder technol.* **2001**, *121*, 239–248.
- [38] Motozuka, S.; Tagaya, M.; Ikoma, T.; Yoshioka, T.; Xu, Z.; Tanaka, J. *J. Composite Mater.* **2012**, *46*, 2829–2834.
- [39] Motozuka, S.; Tagaya, M.; Ikoma, T.; Yoshioka, T.; Xu, Z.; Tanaka, J. *J. Composite Mater.* **2012**, *47*, 1241–1246.
- [40] Motozuka, S.; Tagaya, M.; Morinaga, M.; Ikoma, T.; Yoshioka, T.; Tanaka, J. *Int. J. Powder Metal.* **2012**, *48*, 21–29.
- [41] Kerkhof, F. P. J. M.; Moulijn, J. A. *J. Phys. Chem.* **1979**, *83*, 1612–1619.
- [42] Zemek, J.; Hucek, S.; Jablonski, A.; Tilinin, I. S. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1995**, *76*, 443–447.
- [43] Asami, K.; Hashimoto, K.; Shimodaira, S. *Corros. Sci.* **1977**, *17*, 713–723.
- [44] Tamura, S.; Powell, C. J.; Penn, D. R. *Surf. Interface Anal.* **1991**, *17*, 911–926.
- [45] Kuivila, C. S.; Butt, J. B.; Stair, P. C. *Appl. Surf. Sci.* **1988**, *32*, 99–121.
- [46] Grosvenor, A. P.; Kobe, B. A.; Biesinger, M. C.; McIntyre, N. S. *Surf. Interface Anal.* **2004**, *36*, 1564–1574.
- [47] Yamashita, T.; Hayes, P. *Appl. Surf. Sci.* **2008**, *254*, 2441–2449.
- [48] Asada, S.; Sugano, S. *J. Phys. Soc. Jpn.* **1976**, *41*, 1291–1299.
- [49] Zaanen, J.; Sawatsky, G. A. *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8074–8083.

- [50] Zaanen, J.; Westra, C.; Sawatzky, G. A. *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8060–8073.
- [51] Uozumi, T.; Okada, K.; Kotani, A.; Zimmermann, R.; Steiner, P.; Hufner, S.; Tezuka, Y.; Shin, S. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1997**, *83*, 9–20.
- [52] Heinrich, V. E.; Cox, P.A. *The Surface Science of Metal Oxides*. Cambridge University Press: Cambridge, 1994.
- [53] Allen, G. C.; Curtis, M. T.; Hooper, A. J.; Tucker, P. M. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1974**, *14*, 1525–1530.
- [54] Hirokawa, K.; Oku, M. *Talanta* **1979**, *26*, 855–859.
- [55] Ertl, G.; Wandelt, K. *Surf. Sci.* **1975**, *50*, 479–492.
- [56] Asami, K.; Hashimoto, K. *Corrosion Sci.* **1977**, *17*, 559–570.
- [57] Rao, C. N. R.; Sarma, D. D.; Vasudevan, S.; Hegde, M. S. *Proc. Roy. Soc. Lond. A* **1979**, *367*, 239–252.
- [58] Hirokawa, K.; Oku, M. *J. Electron Spectrosc. Related Phenom.* **1976**, *8*, 475–481.
- [59] Wandelt, K. *Surface Sci. Rept.* **1982**, *2*, 1–121.
- [60] Allen, G.C.; Tucker, P. M.; Wild, R. K. *Phil. Mag. B* **1982**, *46*, 411–421.
- [61] Vasudevan, S.; Hegde, M. S., Rao, C. N. R. *J. Solid State Chem.* **1979**, *29*, 253–257.
- [62] Brundle, C. R.; Chuang, T. J.; Wandelt, K. *Surface Sci.* **1977**, *68*, 459–468.
- [63] McIntyre, N. S.; Zetaruk, D. G. *Anal. Chem.* **1977**, *49*, 1521–1529.
- [64] Droubay, T.; Chambers, S. A. *Phys. Rev. B* **2001**, *64*, 205414-1–205414-6.
- [65] Fujii, T.; De Groot, F. M. F.; Sawatzky, G. A. *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 3195–3202.
- [66] Schedel-Niedrig, Th.; Weiss, W.; Schlögl, R. *Phys. Rev. B* **1995**, *52*, 17449–17460.
- [67] Castner, T.; Newell, G. S.; Holton, W. C.; Slichter, C.P. *J. Chem. Phys.* **1960**, *32*, 668–673.
- [68] Legg, K. O.; Jona, F.; Jepsen, D. W.; Marcus, P. M. *Phys. Rev. B* **1977**, *16*, 5271–5276.
- [69] Schröder, D.; Schwarz, H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1973–1995.
- [70] Schröder, D.; Schwarz, H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1433–1434.
- [71] Yoshizawa, K.; Shiota, Y.; Yamabe, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 147–153.
- [72] Kato, K. *Wear* **2000**, *241*, 151–157.
- [73] Liu, L.; Quezada, B.R.; Stair, P.C. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 17105–17111.

Table 2.1 The properties (average particle size, crystallite size, strain) of the iron particles milled by the different forces at the equilibrium state of 32 h.

Milling force / mN	Average particle size / μm	Crystalline size / nm	Strain
0	69.6 ± 17.9	201.4	0.004
153	4.97 ± 3.01	55.11	0.013
283	5.84 ± 5.89	72.57	0.012
439	9.45 ± 5.14	55.72	0.011

Table 2.2 The properties (average particle size, crystallite size, strain, S_{BET}) of the homogeneously-milled iron particles that reacted with oxygen molecules.

Reaction time / min	Average particle size / μm	Crystalline size / nm	Strain	$S_{\text{BET}} / \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
500	0.50 – 4.82	33.6	0.007	1.07
50	5.59 ± 2.40	67.3	0.012	0.51
5	6.32 ± 3.87	79.3	0.012	0.36

Table 2.3 Volume percentages of the oxide phases(Fe_3O_4 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) in OIPs.

Reaction time / min	Estimated from oxygen decrement vol%	Estimated from XRD patterns vol%
500	58.7	43.1
50	4.9	1.3
5	0.5	-

Table 2.4 Oxide layer thickness of the OIPs.

Reaction time / min	Amount of surface oxygen / $\mu\text{mol/g}$	Oxide volume / m^3	Oxide layer thickness / nm
500	2.98×10^3	6.43×10^{-10}	60.1
50	2.98×10^2	6.43×10^{-9}	12.6
5	2.98×10^1	6.43×10^{-8}	1.79

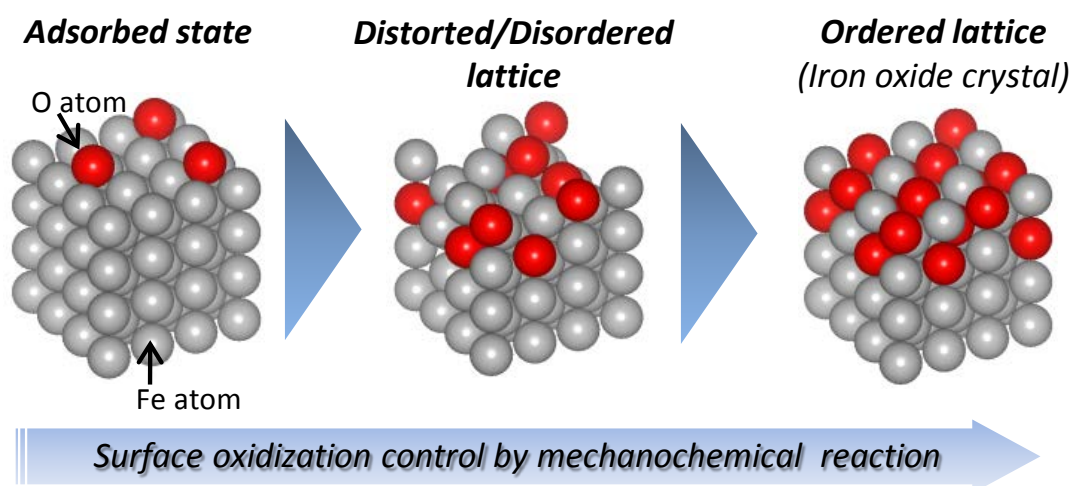


Figure 2.1 Scheme of the activated oxide layers onto the iron particle surfaces using the mechanochemical reaction.

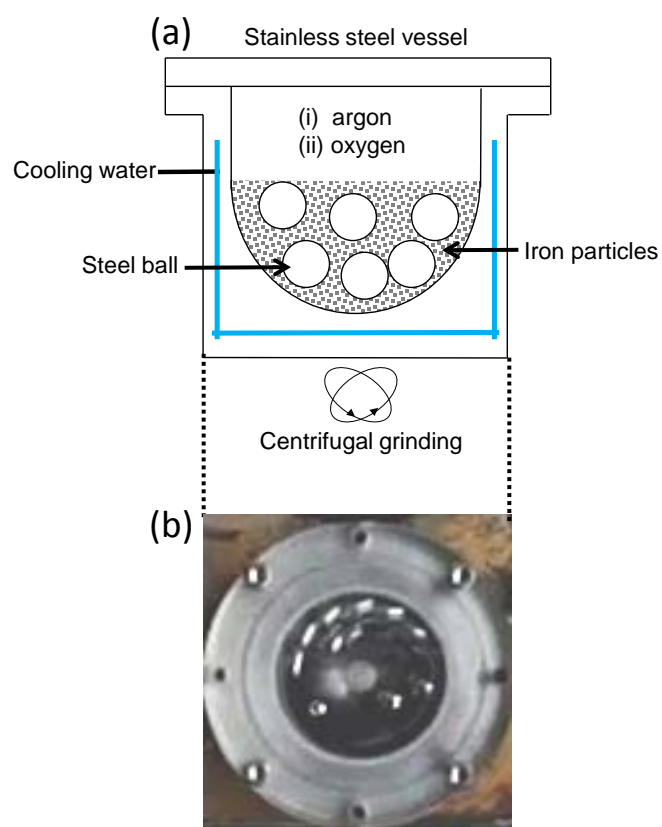


Figure 2.2 (a) Set-up for the mechanochemical reaction, and (b) photograph of the top view of the equipment during the milling.

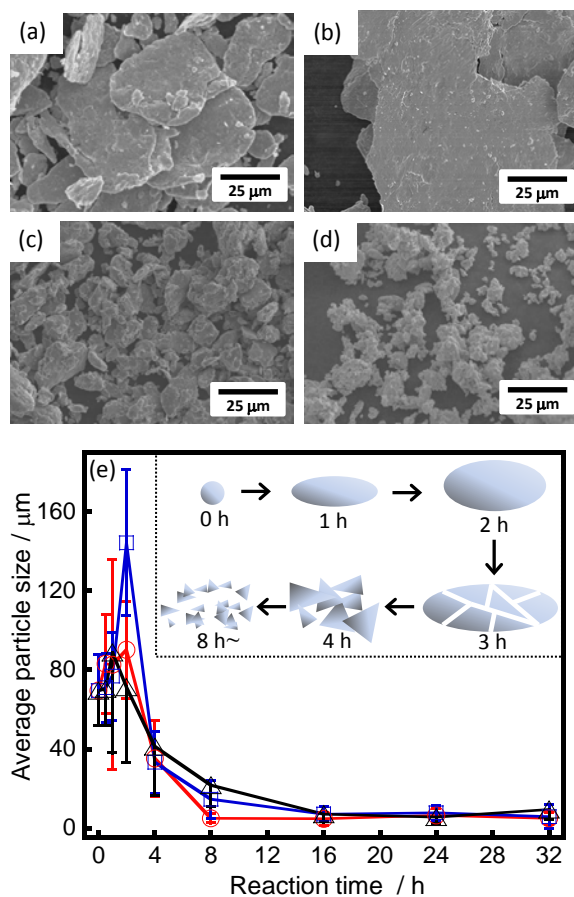


Figure 2.3 Representative FE-SEM images of the iron particles milled by the force of 153 mN at the time of (a) 0 h, (b) 2 h, (c) 8 h and (d) 24 h (magnification: $\times 1000$), and (e) the average particle size changes with the reaction time by the different milling forces at (blue line) 153 mN, (red line) 283 mN and (black line) 439 mN. Inset: illustration of the possible change in the iron particle morphology during the milling process.

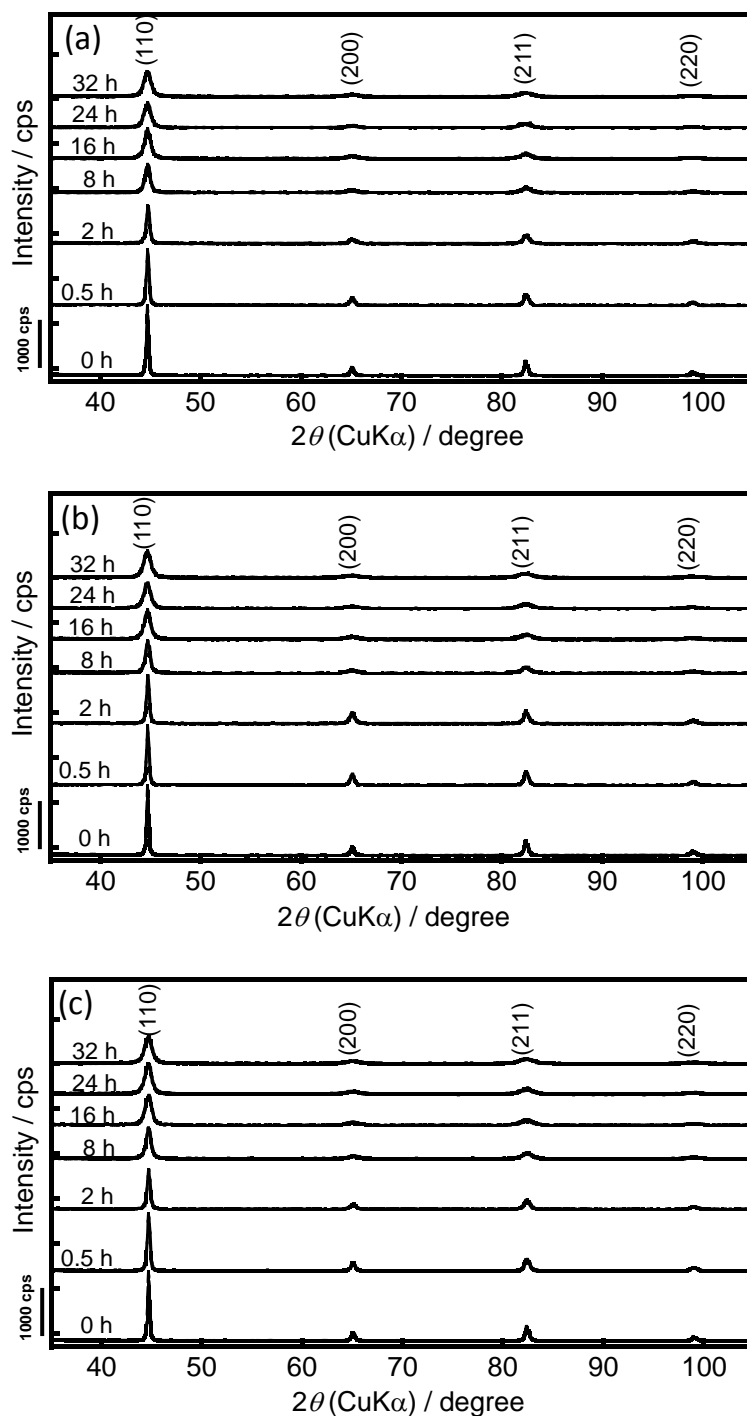


Figure 2.4 XRD patterns of the iron particles milled by the force of (a) 149 mN, (b) 256 mN and (c) 439 mN at the time of 0 h, 0.5 h, 2 h, 8 h, 16 h, 24 h and 32 h.

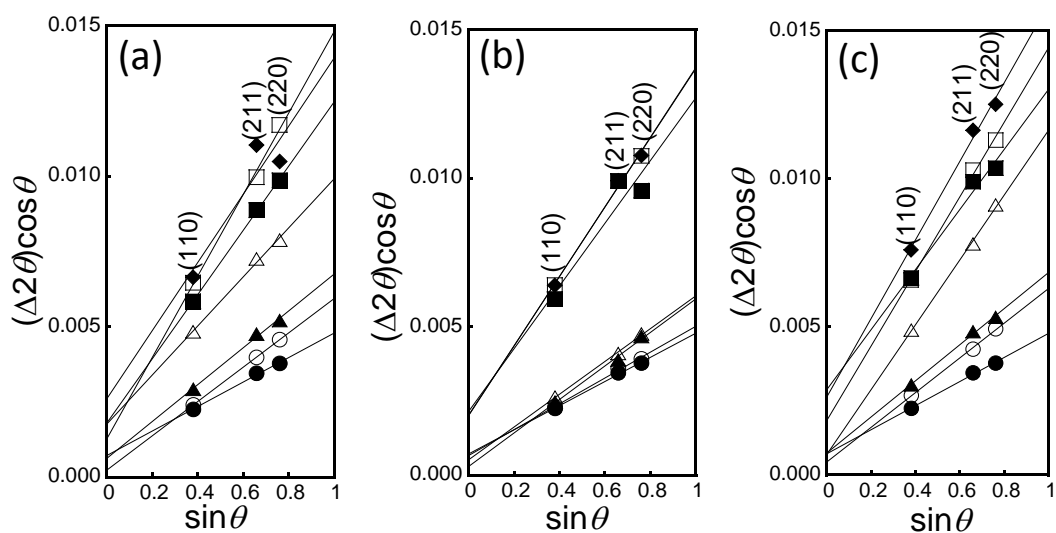


Figure 2.5 Williamson-Hall plots of the iron particles milled by the force of (a) 149 mN, (b) 256 mN and (c) 439 mN at the time of 0 h, 0.5 h, 2 h, 8 h, 16 h, 24 h and 32 h, which are represented by ●, ○, ▲, △, ■, □, ◆, respectively, in the plots, which were calculated from the XRD patterns of the Figure 2 in the text.

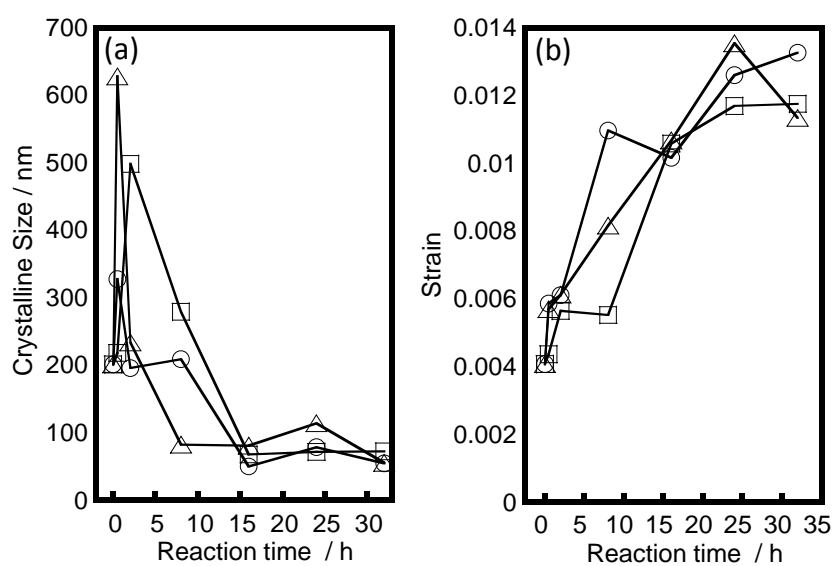


Figure 2.6 (a) Crystallite sizes and (b) strain changes based on the (110), (211) and (220) planes vs. the reaction time by the different milling forces of (○) 153 mN, (□) 283 mN and (△) 439 mN.

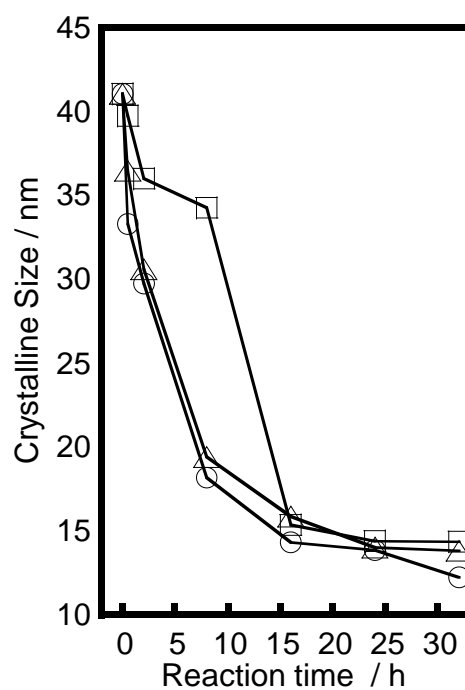


Figure 2.7 Crystallite sizes with the reaction time by the different milling forces of (○) 153 mN, (□) 283 mN and (△) 439 mN, which are calculated by the Scherer's equation.

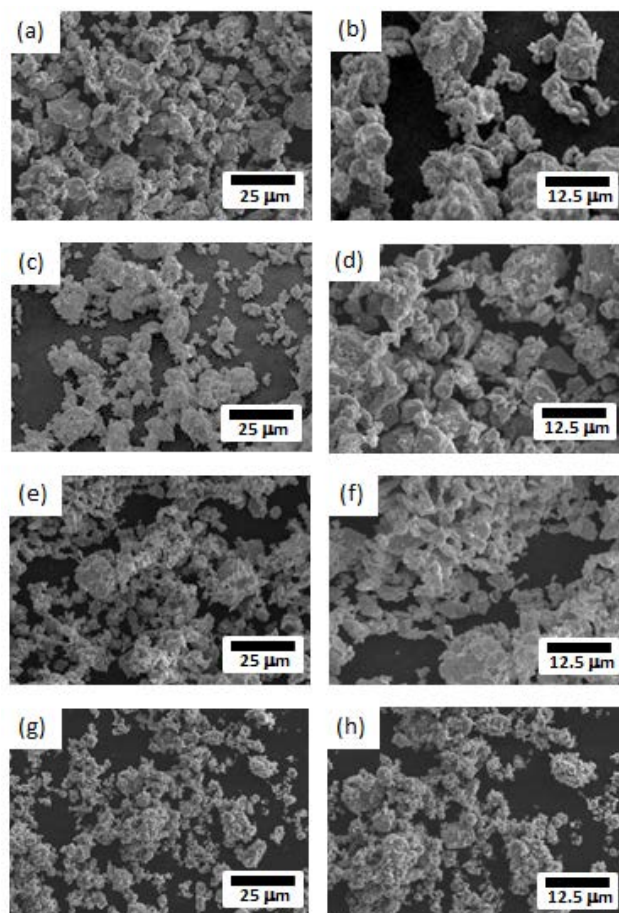


Figure 2.8 Representative FE-SEM images of the milled iron particles reacted with oxygen molecules at the time of (a, b) 0 h, (c, d) 0.08 h, (e, f) 0.8 h and (g, h) 8.0 h (magnification: (a, c, e, g) $\times 1000$, (b, d, f, h) $\times 2000$).

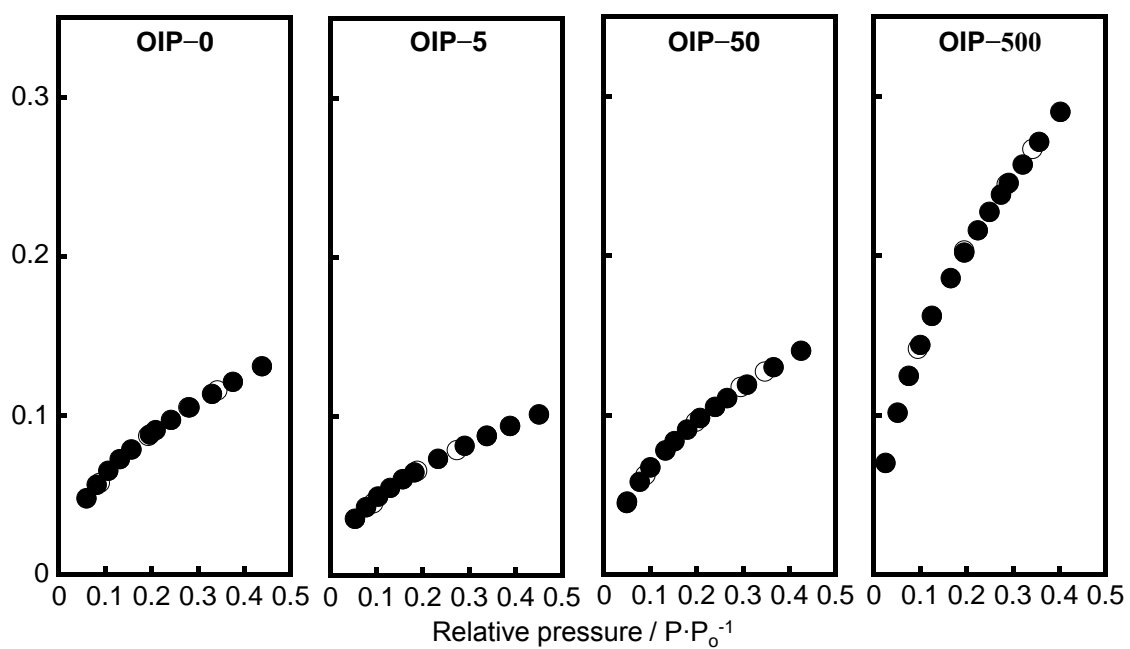


Figure 2.9 Krypton adsorption (closed circles) and desorption (open circles) isotherms of the milled iron particles reacted with oxygen molecules at the different reaction times.

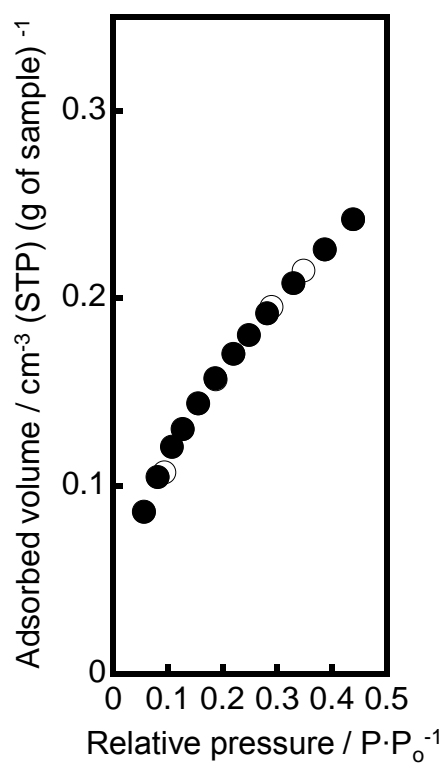


Figure 2.10 Krypton adsorption (closed circles) and desorption (open circles) isotherms of the bare ion particles before the milling.

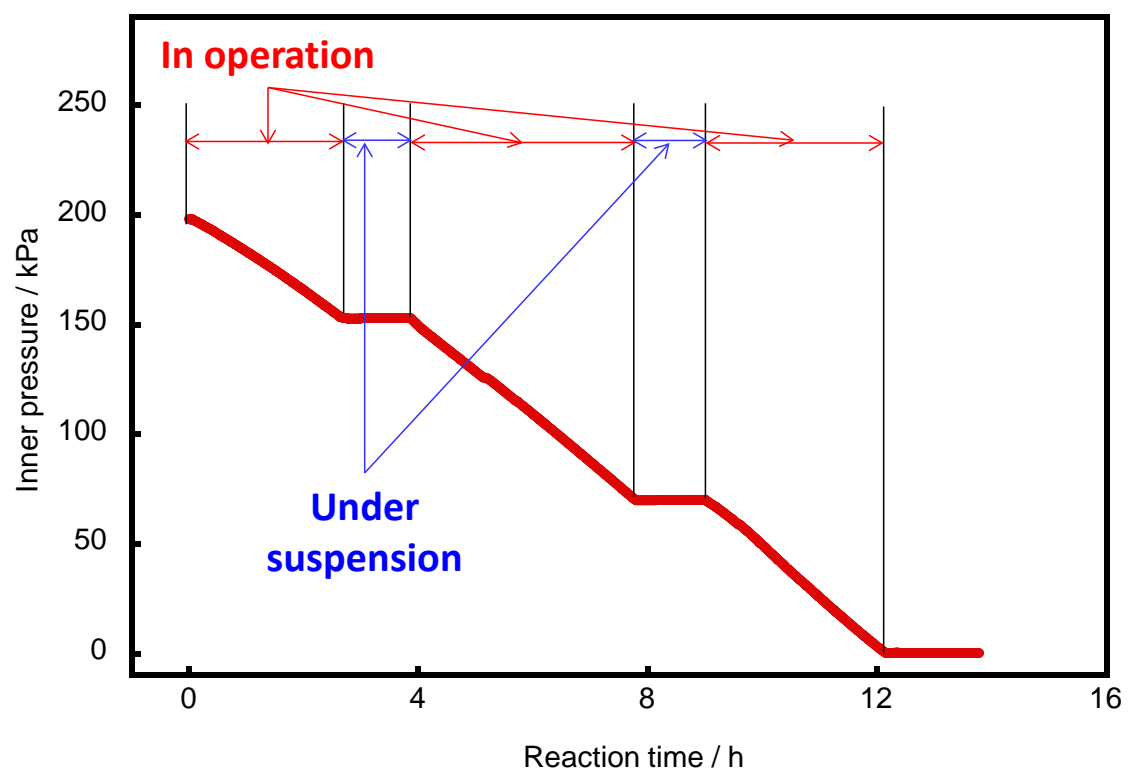


Figure 2.11 Inner pressure changes with or without milling operation period under oxidized atmosphere

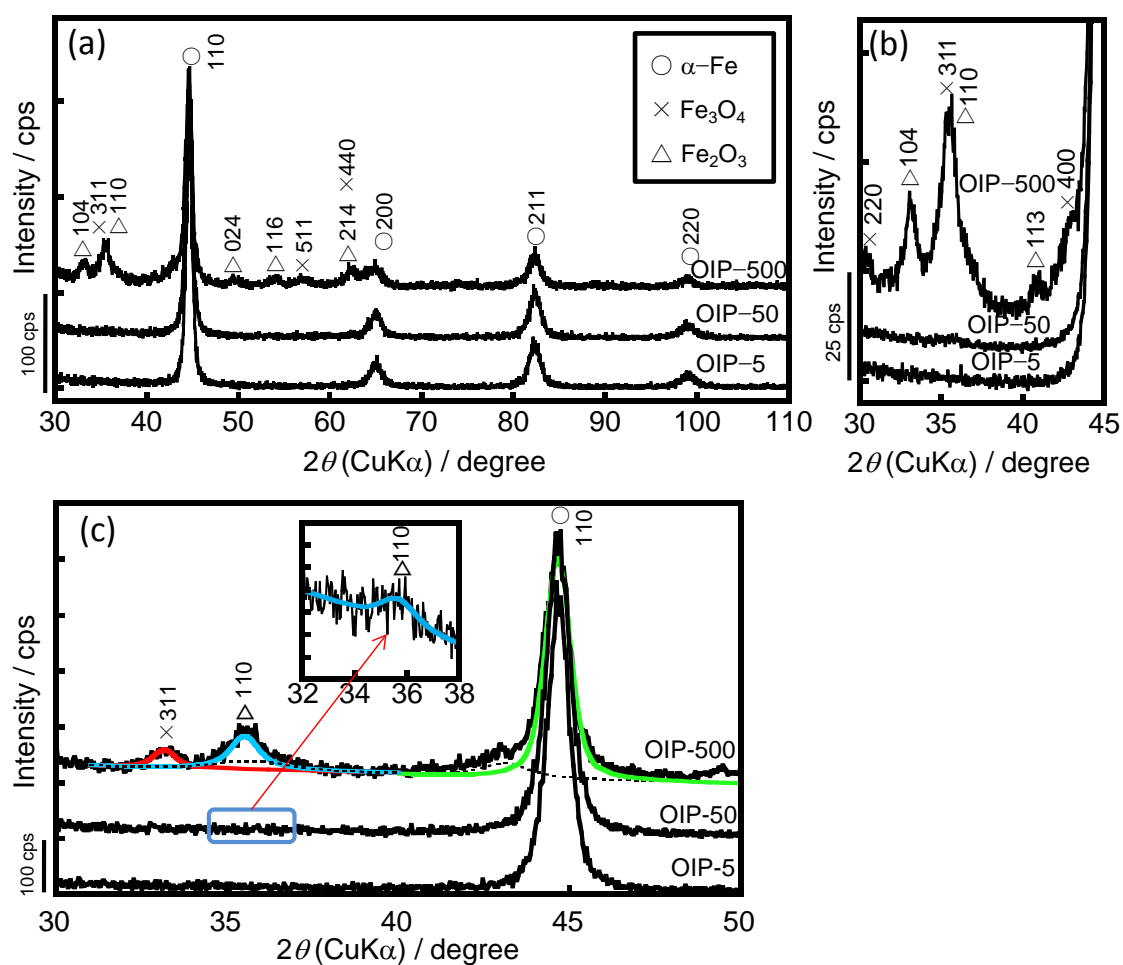


Figure 2.12 (a) XRD patterns of the milled iron particles reacted with oxygen molecules at the different times and (b) the magnified patterns in the range between 30–45 degrees and (c) deconvolution results of the maximum peaks of the each phases.

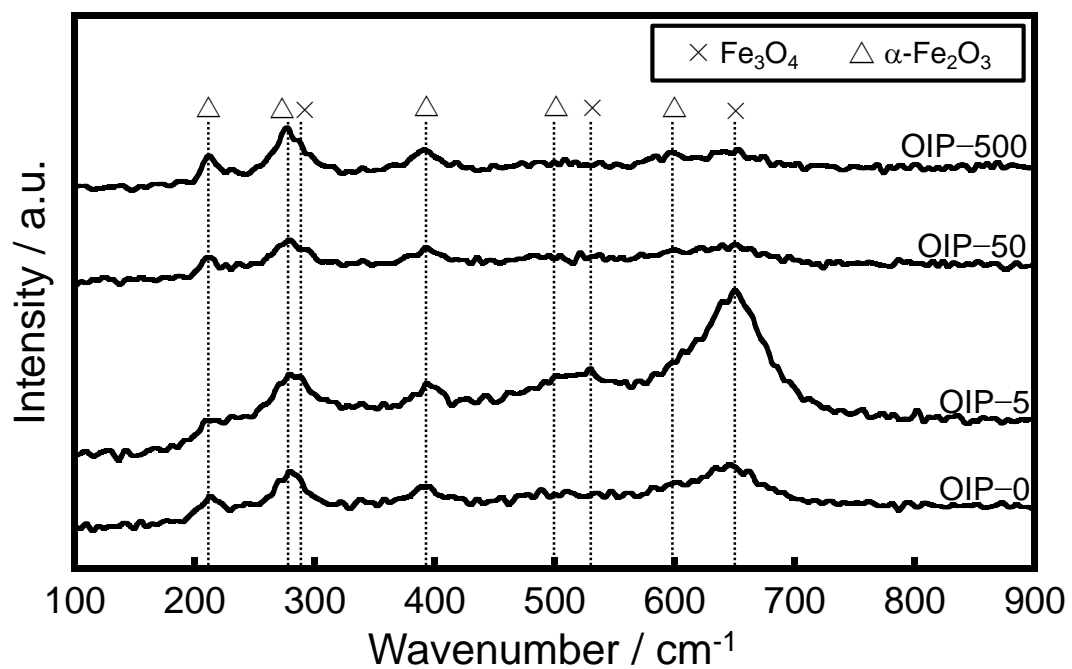


Figure 2.13 Raman spectra of the milled iron particles reacted with oxygen molecules at the different times.

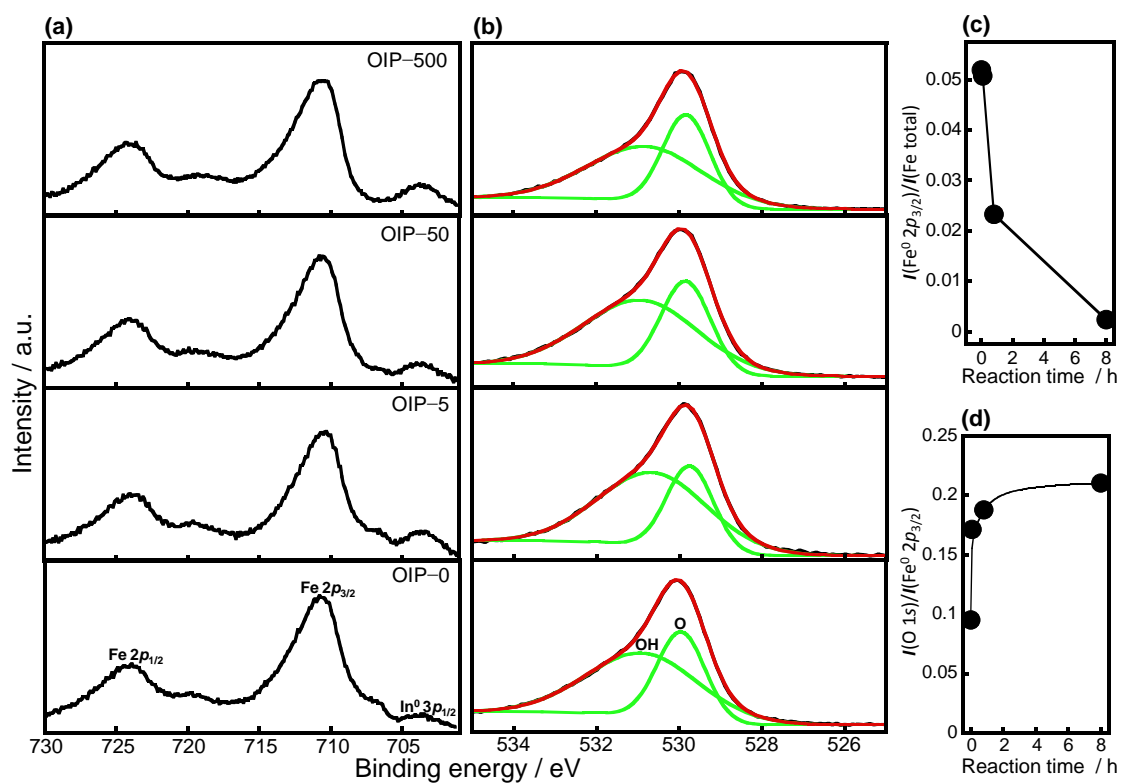


Figure 2.14 XPS spectra from (a) Fe 2p and (b) O 1s of the milled iron particles reacted with oxygen molecules at the different times, and the (c) $I(\text{Fe}^0 2p_{3/2})/I(\text{Fe total})$ and (d) $I(\text{O } 1s)/I(\text{Fe}^0 2p_{3/2})$ changes as a function of the reaction time.

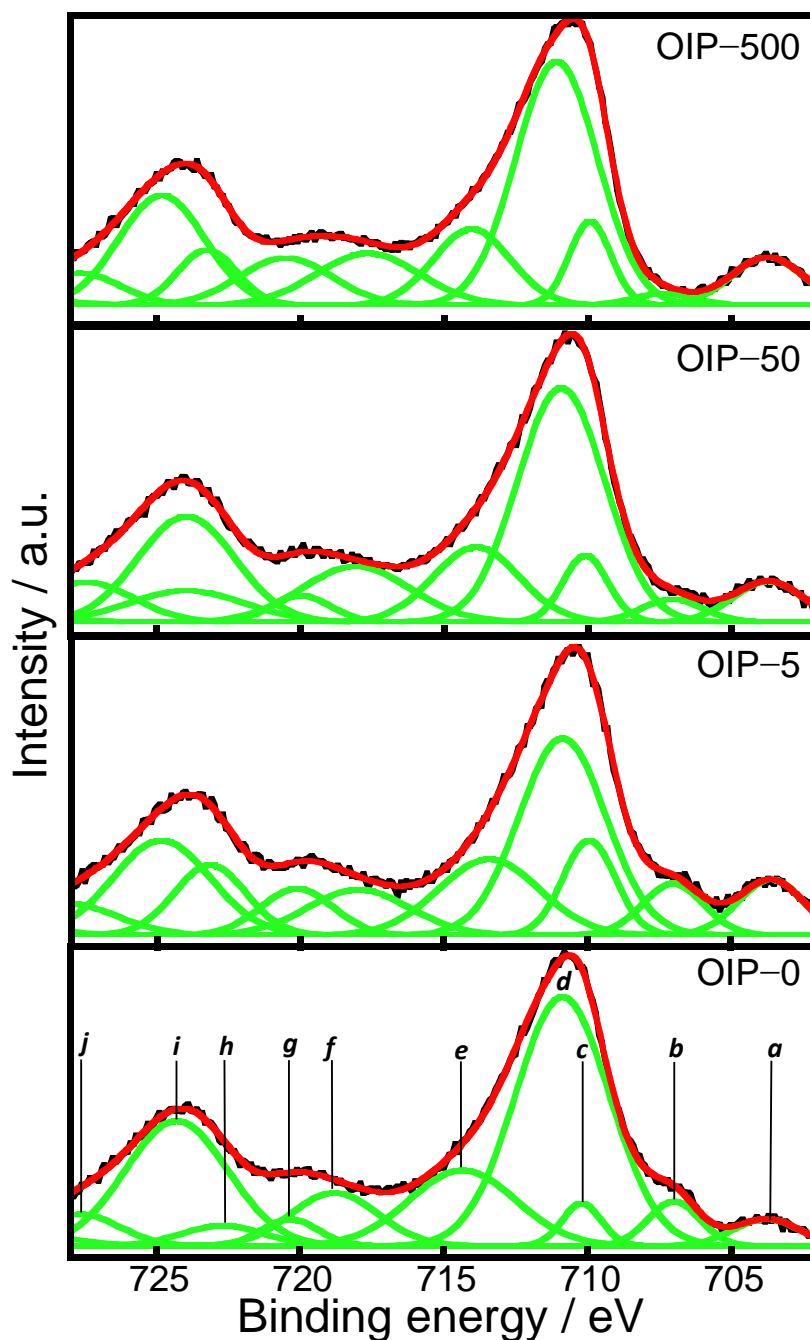


Figure 2.15 Deconvolution results of XPS spectra from Fe 2p of the milled iron particles reacted with oxygen molecules at the different time, which were adequately separated into ten peaks (*a*: In $3p_{1/2}$, *b*: $\text{Fe}^0 2p_{3/2}$, *c*: $\text{Fe}^{2+} 2p_{3/2}$ (Fe_3O_4), *d*: $\text{Fe}^{3+} 2p_{3/2}$ ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), *e*: Sat. $\text{Fe}^{2+} 2p_{3/2}$ (Fe_3O_4), *f*: Sat. $\text{Fe}^{3+} 2p_{3/2}$ ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), *g*: $\text{Fe}^0 2p_{1/2}$, *h*: $\text{Fe}^{2+} 2p_{1/2}$ (Fe_3O_4), *i*: $\text{Fe}^{3+} 2p_{1/2}$ ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), *j*: Sat. $\text{Fe}^{2+} 2p_{1/2}$ (Fe_3O_4)).

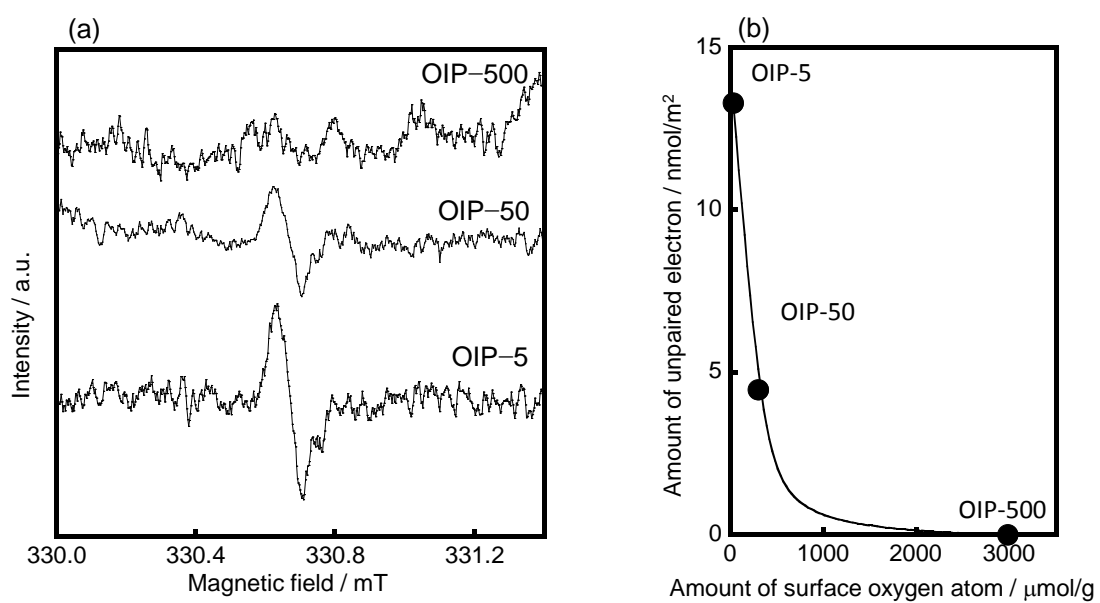


Figure 2.16 ESR spectra of the milled iron particles reacted with oxygen molecules for OIPs

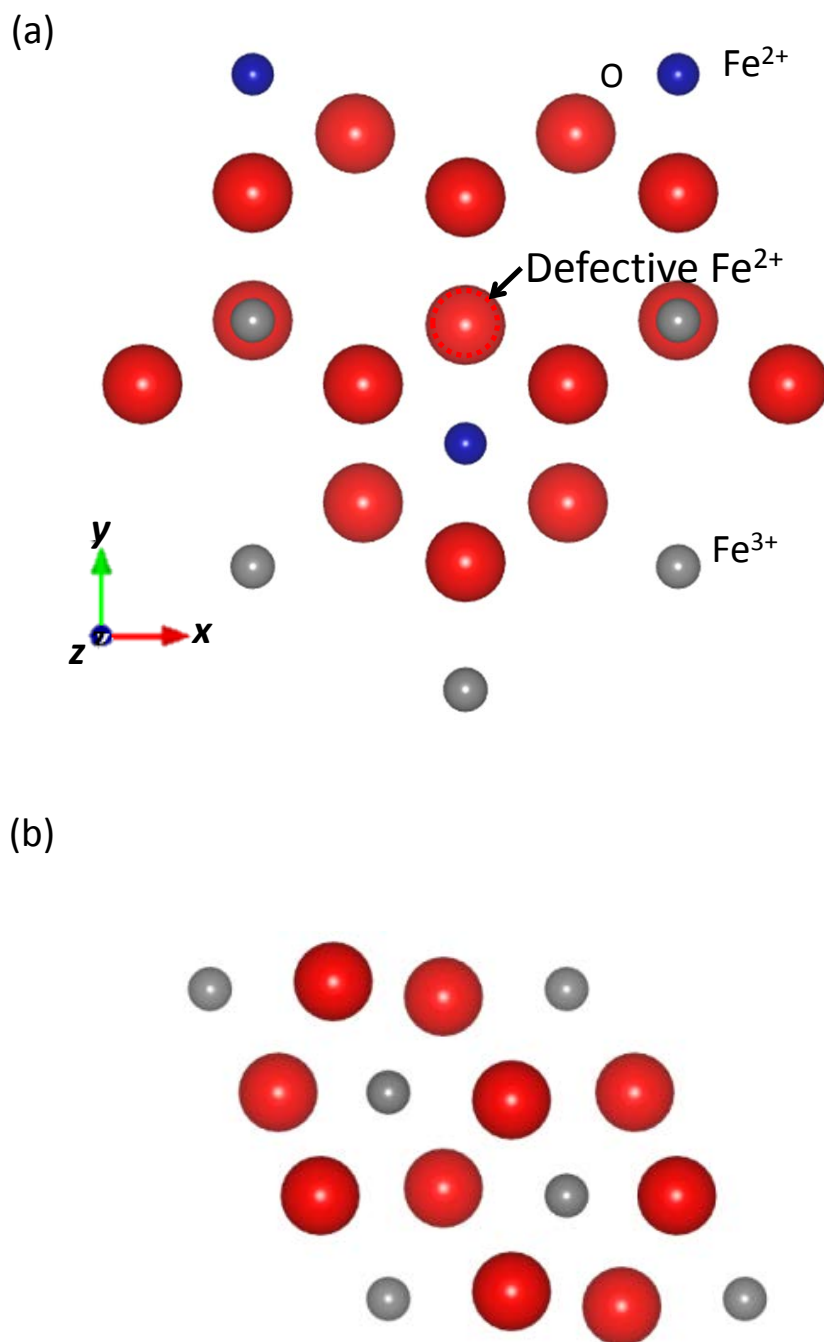


Figure 2.17 Model clusters by molecular orbital calculations of (a) Fe_3O_4 surface with the disordered lattice induced by defective Fe^{3+} ion, and (b) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ crystal with ordered lattice (O atom: red, Fe atom: gray).

第三章

酸化層表面とメタンの 界面反応の解明

3-1 諸言

近年、飽和炭化水素の選択的な還元、酸化反応は、学術的にも工業的にも注目されている [1 – 8]。特に、メタン(methane: CH₄)は、炭素原子に対する水素原子の比率が高く、次世代エネルギーとして注目されている水素の原料として、関心が集まっている [9]。また、大気中のメタンの濃度上昇は、気候変動の要因になるとして、注目されている [10 – 13]。メタン分子は4つの水素原子が1つの炭素原子に sp³ 混成軌道によって強固に結合し、化学的に不活性である [14]。従って、メタン分子の C–H 結合の活性化は、メタン分子から水素分子を高効率に得るうえで、極めて重要な技術である

メタノールのような工業的に付加価値の高い生成物への、メタンの転換法として、金属や金属酸化物によるメタン分子の C–H 結合の活性化が提案されている [1 – 8]。遷移金属イオンによるメタンの酸化反応は吸熱反応であることが多く、高効率なメタンの酸化反応に応用することは難しい [15 – 17]。そのため、触媒への応用に向けた、鉄表面における発熱反応を伴うメタンの酸化反応の活性化エネルギーが計算されており [18]、その最小の活性化エネルギーを得る反応経路は、高性能な触媒を得る上で重要である。天然ガスの黒鉛繊維への熱分解が Tibbetts ら [19, 20] によって研究された。また、メタンからメタノールへの転換について多くの研究が報告されている。しかし、酸化鉄表面を、反応エンタルピーを有利にする因子として扱った研究は少ない [21 – 23]。

表面設計の研究は、炭化水素を改質するための酸化鉄触媒の研究は 1950 年代から始まった [23]。これは選択的な部分酸化を実現する触媒としての応用を目指すものであった [23]。Schröder らは励起酸化鉄(FeO⁺)を使うことによって、アルカンの反応性が高まることを示した [23]。バルクの酸化鉄結晶に酸素原子の欠陥を作ることで、C–H および C–C 結合

は活性化し、メタン中の水素原子がメタンから引き抜かれる [22]。これは分子軌道計算によれば、C-H 結合よりも高強度な O-H 結合が形成されるためと考えられている。このような酸素種についての反応性を比較した報告は少ない。従って、表面酸素の格子構造の変化によって、どのように反応性が影響を受けるかを明らかにすることが必要である。

メタン分子の表面反応性を高めるために、酸化鉄の構造を精密に制御することが重要である。C-H 結合の活性化の観点からは、鉄オキシ種を使ったアルカンの選択的酸化の機構が研究されている。この研究はシクロトム P450 [24, 25] やメタンモノオキシゲナーゼ [26, 27] のような高性能な触媒系の開発を目的としている。これら二つの触媒は生体酵素として知られており、生理学的な条件下で活性な酸素分子を不活性な炭化水素へ転換する付加反応を触媒することができる。これらの報告は、Fe-O 相互作用の制御と同じように不規則構造の酸素原子の重要性を指摘している。

本章では、第二章で作成した酸化層表面において、メタン分子のメカノケミカル反応を誘起し、その反応機構の解明を目的とした。反応機構の解明に際しては、DV-X α 分子軌道法による理論計算と併用した。

3-2. 実験方法

3-2-1. 試薬

鉄粒子(平均直径 69 μm 、純度 > 99 wt%)は、(株)高純度化学研究所 から購入した。

3-2-2. 酸化層とメタンのメカノケミカル反応

粉碎平衡状態の鉄粒子の作製には遠心ボールミルを用いた。実験装置の概要と粉碎中の粉碎容器の側面図および上面図を図 3.1(a),(b)にそれぞれ示す。粉碎容器はステンレス棒 (JIS G 4304、SUS304)から機械加工によって製作した。容器は直径 54 mm、深さ 38 mm のボール状の形状で容積は 70 mL である。容器には粉碎中に発生する熱を逃がすための冷却水の通水経路が設けられており、粉碎中の温度は 15–20 $^{\circ}\text{C}$ に保たれる。粉碎媒体として、直径 10 mm の鋼球(JIS G 4805 SUJ2)を用いた。2-2-2 で示したように、粉碎力は鋼球の質量に比例し、10 mm の鋼球による粉碎力は 153 mN である。粉碎する鉄粒子の量は 2 g とし、粉碎媒体である鋼球の数は 20 個とした。粉碎容器は遠心ボールミル(日新技研 (株) 製、

NEV-MA-8)に取り付けた後、粒子表面の吸着分子を除去するため、油回転ポンプを用いて容器内を8時間排気した。次に容器内に高純度アルゴン(純度 99.999 %)を200 kPa 充填し、遠心ボールミル回転数 59.1 rad/s で32 時間粉碎し、粉碎平衡状態の鉄マイクロ粒子を得た。

粉碎終了後、油回転ポンプで1 h 排気し、高純度酸素(純度:99.999 %)を200kPa を充填し、遠心ボールミル回転数 59.1 rad/s で粉碎し、鉄粒子と酸素分子を反応させた。反応時間は0 分、5 分、50 分、500 分とし、得られた試料はそれぞれ OIP-0、OIP-5、OIP-50、OIP-500 とした。さらにそれぞれの試料に対して、酸素との反応終了後、油回転ポンプで1 h 排気し、メタン(純度: 99.9 %)を151.3 kPa 充填し、1.2 h 粉碎した。メタンの反応を追跡するため、容器内の雰囲気圧力を圧力計(オムロン 株式会社、E8MS-N1)で測定した。

反応終了後の雰囲気ガスをガスクロマトグラフ(株式会社島津製作所製、GC-2014)で分析した。分析カラムにはパックドカラム(株式会社島津製、Shincarbon ST)を使い、TCD(Thermal Conductivity Detector)検出器でクロマトグラムを得た。カラム温度は、分析開始後の15 分間、40°Cに保ち、その後8 °C/min の速度で200 °Cまで昇温した。TCD 検出器への供給電流は2 A とした。マイクロシリンジを使って粉碎容器から2 mL の雰囲気ガスを採取し、キャリアガスとして Ar が流量 40 ml/s で流れているカラム系に導入した。メカノケミカル反応によって生成された水素の量を分析するため、得られたクロマトグラム中の水素のピークの積分強度を計算した。標準データとして、高純度水素(純度 > 99.99%)2mL をあらかじめ測定し、その積分強度を用いた。生成された水素の量($\mu\text{mol}\cdot(\text{g of sample})^{-1}$)は、両者の積分強度の比を使って、標準状態(1 atm、293K)の前提の下、状態方程式を用いて計算した。

3-2-3. 界面反応の Discrete Variational $X\alpha$ (DV- $X\alpha$)分子軌道計算

1-6-2 で示したように、DV- $X\alpha$ 法により、系の分子軌道の波動方程式を得ることができる。本章においては、得られた波動方程式からマリケンの電子密度解析 [28 – 31] を行い、各原子間の共有結合の強さを評価した。マリケンの電子密度解析では、各原子間の共有結合の強さを、原子間共有結合電荷(BOP: Bond Overlap Population)で評価した。BOP は各原子間に存在する電子の量を示す。

I 番目の分子軌道に入る電子のうち、原子軌道 i と原子軌道 j とが重なった領域の電荷 $Q_{i,j}$ は(3.1)式のようになる。

$$Q_{i,j}^l = \int C_{i,l} \chi_i(r) C_{j,l} \chi_j(r) dr \quad (3.1)$$

この値を全分子軌道について和を取ると(3.2)式を得る。

$$Q_{i,j} = \sum_l Q_{i,j}^l \quad (3.2)$$

$Q_{i,j}$ のうち、原子AとBに属する原子軌道のみを抽出した Q_{A-B} が、原子間共有結合電荷である。

これは、原子AとBの間に存在する電荷であり、共有結合の強さを示し、(3.3)式で表される。

$$Q_{A-B} = \sum_{i \in A, j \in B} Q_{i,j} \quad (i \in A, j \in B) \quad (3.3)$$

図 3.2 に計算で用いた OIP-5 及び OIP-500 の酸化鉄クラスターへのメタンの界面接近モデルを示す。各酸化鉄クラスターについては、第二章で示した。図 3.8 に示すように、これら酸化鉄クラスター表面に、メタン分子の四面体頂点の水素原子と、メチルラジカルの炭素原子を接近させ、解析を行った。また比較のため、鉄表面にメタンが接近した際の解析も行った。

メタン分子と酸化層表面の距離に対する、原子間の BOP の変化を解析した。粉碎媒体はメタン分子に力を作用させ、メタン分子と酸化物を接近させる。2 原子間の最接近距離をレナードジョーンズ(LJ: Lennard-Jones)ポテンシャルから求めた [65]。もっともよく知られているポテンシャルの表記は、式(3.4)のようである。

$$U(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (3.4)$$

ϵ はポテンシャルの深さ、 σ は原子間のポテンシャルがゼロとなる距離、 r は原子間の距離である。(3.4)式を距離 r で微分することで、粒子間に作用する力が、式(3.5)で与えられる。

$$F(r) = -\frac{d}{dr}U(r) = 4\epsilon \left[12 \frac{\sigma^{12}}{r^{13}} - 6 \frac{\sigma^6}{r^7} \right] \quad (3.5)$$

共有結合半径 [61] の合計を σ として適用した。 ϵ は二原子の内、原子番号が大きい方の元素が属する周期の希ガスの値 [66] を適用した。図3.3に原子間に作用する力に対する、最接近可能距離を示す。粉碎力153 mNにおいては、各原子間の接近可能距離はFe-C、Fe-H、O-C、O-Hの順に、0.037nm、0.036 nm、0.021 nm、0.020 nmだった。

3-2-4. 評価・解析

粒子の形態観察及びサイズの算出は電界放出型走査型電子顕微鏡(FE-SEM: Field Emission Scanning Electron Microscope (株)日立製作所製、S-4700)を用いて測定した。加速電

圧は 15 kV として、二次電子像で観察、評価した。粒子サイズは得られた像から 100 個の粒子を無作為に抽出し、その長軸と短軸の平均値で評価した。

結晶相の同定および結晶子サイズとひずみの算出は粉末 X 線回折(XRD: PANtical Co., Ltd.製、X'part Pro MPD)により行った。X 線源は CuK α 線源($\lambda = 1.5418\text{\AA}$)を用い、出力は 40 kV / 30 mA とした。ソーラースリットは 0.04 rad、発散スリット及び散乱スリットは 1 $^\circ$ 、受光スリットは 0.1 mm とし、測定モードは連続の条件で測定した。回折線の位置、回折角および半値幅は装置に付属のソフトウェアにより得た。結晶相の同定は、JCPDS 標準データ集を用いて Hanawalt 法により行った。

比表面積は及び細孔構造はクリプトン吸着測定装置(日本ベル(株)製、Belsorp-max)を用いて測定、評価した。比表面積、クリプトンの分子量 83,800、吸着断面積 0.202 nm 2 として解析ソフト(日本ベル社製、BEL MasterTM)を使い、BET 法により得た。

表面近傍層の結晶相の同定はラマンスペクトル分析(Raman: 日本分光(株)製、NRS-7200)により行った。励起光源は Nd:YVO $_4$ レーザ($\lambda = 532\text{ nm}$)を用い、試料の変質を防ぐため、レーザパワーは 3.56 mW とした。測定ラマンシフト範囲は 900 cm $^{-1}$ から 100 cm $^{-1}$ 、積算回数 100 回、走査速度 425 cm $^{-1}$ s $^{-1}$ 、分解能 6.8 cm $^{-1}$ の条件で測定し、CCD(Charge-Coupled-Device)検出器を用いた。

粒子表面の電子状態は X 線光電子分光分析(XPS: X-ray Photoemission Spectroscopy 日本電子(株)製、JPS-9010TR)により行った。X 線源は AlK α 線源($E = 1.4866\text{ keV}$)を用い、出力は 10 kV / 10 mA、スポットサイズは 100 μm とした。測定室内のベース圧力は 1.3×10^{-6} torr 近辺で維持した。ここで、各電子軌道の表記は元素記号、主量子数、方位量子数で表記する(例: Fe 2p)。測定結合エネルギー範囲は Fe 2p が 703.0 eV から 730.0 eV、O 1s が 525.0 eV から 535.0 eV、パスエネルギーは Fe 2p、O 1s 共に 23.5 eV、分解能は 0.1 eV の条件で測定した。試料の帯電によるピークシフトは汚染炭素の C 1s の 284.8 eV [32] で補正した。多重非弾性散乱によるピークバックグラウンドは Shiley 法 [33] によって除去した。スペクトルはガウシアン関数を使ってピーク分離を実施した。既報を参考に、エネルギー、ピーク数、ピーク位置とピーク幅を固定し、ピーク強度のみをフィットした。その後の最適化の過程において、エネルギーとピーク幅を残差が $3.0 \times 10^{-4} - 8.0 \times 10^{-3}$ になるまで最適化し、各成分に対する分離ピークを得た。スペクトルにおいて、測定値からバックグラウンドを差し引いた値を黒、

分離後の各成分のスペクトルを緑、分離後のスペクトルの合算値を赤で示す。サテライトピークは Sat. と表記した。分離した XPS スペクトルにおいて、O 1s のスペクトルの Fe-O 結合のピーク強度 $I(\text{O}_{\text{Fe-O}})$ とすべての Fe 2p 軌道のピーク強度の合計値 $I(\text{Fe total})$ の比はそれぞれのピーク面積を使って、 $I(\text{O}_{\text{Fe-O}}) / I(\text{Fe total})$ で計算した。これは表面層の酸素濃度を示す。一方、 $I(\text{Fe total})$ と C 1s のスペクトルの C-C 結合のピーク強度 $I(\text{C})$ の比も $I(\text{Fe total}) / I(\text{C})$ で計算し、これは表面層の炭素濃度を示す。

3-3. 結果および考察

3-3-1. 鉄/酸化鉄とメタンの反応

図3.4(a)にメタン雰囲気下での反応時間に対する容器内圧力の変化を示す。圧力は減少し、反応が進むと平衡状態に至った。OIP-5における平衡までの時間は0.2 hで、0.6 hのOIP-500より短い。反応中は様々な現象が生じていると考えられるが、反応初期における支配的な反応は、気相中のメタンのOIP表面の吸着サイト σ への吸着による、吸着メタン($\text{CH}_4\text{-}\sigma$)と考えられる。その反応は式(3.6)で表される [32]。



$C\text{CH}_4$ 、 $C\sigma$ 、 $C\text{CH}_4\text{-}\sigma$ は各物質の濃度である。その反応速度は式(3.7)で表される [33]。

$$d(C\text{CH}_4)/dt = k(C\text{CH}_4) \cdot (C\sigma) \quad (3.7)$$

反応前において、全ての実験でメタンの濃度 $C\text{CH}_4$ は同一であるため、定数と置くことができ、式(3.7)は式(3.8)で表すことができる。

$$d(C\text{CH}_4)/dt = k'(C\sigma) \quad (3.8)$$

メタンの脱着のような逆反応は、粉砕初期には無視できるため、圧力減少速度は吸着サイトの量に比例する。OIP-5、OIP-50、OIP-500へのメタンの圧力減少速度は、それぞれ8.1、3.0、0.5 kPa/h (232.8, 86.2 and 14.4 $\mu\text{mol/h}$)であった。すなわち、OIP-5が最も多くの吸着サイトを有すると考えられた。第二章で示したように、ESR分析から、OIP-5が最も多くの不対電子を有していた。従って、不対電子を持つ酸素原子がメタンの反応に寄与している可能性が示唆された。

図3.4(b)に反応時間1.2 時間におけるメタンの吸着量と水素の吸着量を示す。使用したガスクロマトグラフは酸素、一酸化炭素、二酸化炭素、メタン、アセチレン、エチレン、

エタンに感度を持つが、水素とメタンのみが検出された。従って、実際の図3.4(b)に示す実際のメタンの反応量は、水素の生成量(OIP-5: 21.3 $\mu\text{mol/g}$ 、OIP-50: 17.7 $\mu\text{mol/g}$ 、OIP-500: 4.6 $\mu\text{mol/g}$)を図3.4(a)に示す見かけの吸着量(OIP-5: 37.4 $\mu\text{mol/g}$ 、OIP-50: 32.7 $\mu\text{mol/g}$ 、OIP-500: 7.9 $\mu\text{mol/g}$)から差し引いて算出した。メタンの反応量と水素生成量は、不対電子を持つ酸素原子が多いほど高く、不対電子を有する酸素原子がメタン分子と強く相互作用したことを示唆している。次に、メタンの反応量と水素の生成量の比を、各試料間で比較すると、OIP-5、OIP-50、OIP-500の順でそれぞれ、43.2、45.8、41.5 %と、大きな差異は認められなかった。さらに、メタン分子の分子面積を、その吸着面の形状が三角の場合と円の場合でそれぞれ計算すると、0.014 nm^2 、0.033 nm^2 となる [34]。その結果から、メタンは粒子表面に単分子層で吸着すると仮定するとOIP-5、OIP-50、OIP-500表面におけるメタンの表面占有率を算出すると、86.9、53.6、6.2 %と208、129、14.8 %となる。メタンの吸着の前後でOIPの比表面積が変化していないことを考慮すると、酸化処理時間の短いOIP-5およびOIP-50では、その表面積と比較して、専有割合が大きい。このことから、多層吸着やメタンの吸着以外の反応が示唆された。

図3.5(a)にメタンと1.2時間反応させた後のOIPのX線回折パターンを示す。OIP-5およびOIP-50には $\alpha\text{-Fe}$ の回折ピークのみが認められた。OIP-500には Fe_3O_4 の(311)面と $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の(110)面の回折ピークが認められた。この結果はメタンとの反応前と同一であり、反応による構造の変化がないことを示唆している。

図3.5(b)にメタンと1.2時間反応させたOIPのFE-SEM像を示す。メタンとの反応前と比較して、形態の変化は認められなかった。平均粒子サイズはOIP-5、OIP-50、OIP-500の順に、 $5.30 \pm 2.70 \mu\text{m}$ 、 $6.12 \pm 2.35 \mu\text{m}$ 、 $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ であった。

図3.5(c)にメタンと1.2時間反応させたOIPのラマンスペクトルを示す。ラマン分光は(3.8)式で示される吸収率によって光学スキンデプス δ においてサンプル表面を分析する手法である。

$$\delta = \lambda / (4\pi k) \quad (3.9)$$

ここで λ は励起レーザーの波長、 k は複素屈折率の虚部である。 δ は $\alpha\text{-Fe}$ 、 Fe_3O_4 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ でそれぞれ、39、75、77 nmと見積もられた。全ての試料において、100–1800 cm^{-1} の範囲に Fe_3O_4 と $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ に帰属されるピークが認められた。各ピークの帰属としては、 Fe_3O_4 は D'_{4h}

磁気群に分類され、4つのフォノンラインが観測され、 668 cm^{-1} の A_{1g} モード、 538 cm^{-1} と 193 cm^{-1} の T_{2g} モード、 306 cm^{-1} の E_g モードに帰属される [35]。一方、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ は D_{3d}^6 空間群に属し、7つのフォノンラインが観測され [36, 37]、 225 cm^{-1} と 498 cm^{-1} の A_{1g} モード、247、293、299、412、 613 cm^{-1} の E_g モードに帰属される [35]。さらに、 1320 cm^{-1} のピークは $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ のマグノンの相互作用によるピークである [35 - 37]。 Fe_3O_4 と $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ のピーク強度の比率としてはOIP-5において Fe_3O_4 の比率が高く、酸素との反応時間が長くなるにしたがって $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の割合が増加する。これらの傾向は、OIPとメタンとの反応前後で変わらなかった。従って、光学スキンドープスの範囲において、表面構造は反応後も維持された。

図3.6(a)にメタンと1.2時間反応させたOIPのFe 2pのXPSスペクトルを示す。いずれの試料においてもスペクトル中には4つの明確なピークが認められ、特にFe 2p_{3/2}とFe 2p_{1/2}に帰属される二つの強いピークが認められる。四つのエネルギー状態が縮重したFe 2p_{3/2}のスペクトル形状はスピン軌道相互作用 [38 - 40] のためFe 2p_{1/2}よりもピーク面積が2倍になる。測定されたピーク位置はFe 2p_{3/2}が710.6 eV、Fe 2p_{1/2}が724.0 eVであり、これらは Fe_3O_4 相と $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 相のピーク位置の中間に位置し、明らかにFeO相 [38 - 40] とは異なる。このことから、表面近傍には Fe_3O_4 と $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が存在することが示された。この傾向はOIPとメタンとの反応前後で変わらなかった。従って、表面1.2 nm [31] の層において、酸化鉄の表面構造は反応後も維持された。

図3.6(d)に $I(\text{O}_{\text{Fe-O}})/I(\text{Fe total})$ の増加に伴うメタンの吸着量の変化を示す。 $I(\text{O}_{\text{Fe-O}})/I(\text{Fe total})$ が増加するとともに、メタンの吸着量が減少することから、表面1.2 nm [31] の層における酸化の程度が増加するにしたがって、表面における吸着、脱着、水素引き抜きのような反応のサイトが減少することを示している。従って、鉄表面における更なる酸化反応は、構造の規則性を高め酸化鉄構造を形成し、酸化層表面のメタンに対する反応性を減少させたと考えられる。

図3.6(b)にメタンと1.2時間反応させたOIPのO 1sのXPSスペクトルを示す。スペクトルには酸化鉄中のFe-Oに帰属される 530.0 eV [42 - 52]、Fe-OHのような表面水酸基に帰属される 532.0 eV [53]、吸着水に帰属される 533.2 eV [54] の3つのピークが認められた。これらのピークはそれぞれ $I_{\text{Fe-O}}$ 、 $I_{\text{Fe-OH}}$ 、 $I_{\text{H}_2\text{O}}$ と表記する。OIP-5、OIP-50、OIP-500のO 1sのスペクトルにおける $I_{\text{Fe-O}}$ の割合はそれぞれ、71.4、72.0、72.7 %であった。同様に $I_{\text{Fe-OH}}$ の割合は28.6、

28.0、27.3%であった。 $I_{\text{H}_2\text{O}}$ の割合は5.3、5.2、4.4%であった。これらの傾向はメタンとの反応前後で変化しなかった。

図3.6(c)にメタンと1.2時間反応させたOIPのC 1sのXPSスペクトルを示す。スペクトルは汚染炭素のC-C [56] の285.0 eV、 $\text{Fe}^+\text{O}-\text{CH}_3$ 結合 [55] の286.1 eVに帰属された。 $\text{Fe}^+\text{O}-\text{CH}_3$ 結合のピーク面積比は、OIP-5から順に4.8%、5.1%、3.3%であった。一方、C-C結合のピークの積分強度はメタンの吸着量に対して一定であった。これはXPS分析における汚染炭化水素(グラファイト)に帰属されることを反映している。そこで、これら2つのピークの強度比と、グラファイトにおける光電子のエスケープレングスから、 CH_3 層の厚さを見積もった。グラファイトにおける光電子のエスケープレングスは4.4 nmである [67]。強度比から、 CH_3 層の厚みは0.14~0.22 nmと計算される。一方、各粒子の比表面積とメタンの反応量から得られる、 CH_3 の表面占有率は最大で208%であったため、 CH_3 は鉄粒子表面で最大で2層の吸着層を形成している。メタン分子の高さは0.14nmであり、 CH_3 分子の高さをメタン分子の高さと同じとすると、吸着した CH_3 層の高さは0.28 nmとなり、XPSからの計算値とよく一致する。従って、メタンは CH_3 となって酸化層表面に結合を形成していると考えられる。さらに、メタン反応量に対する、水素の生成量が約50%であったことを考慮すると、メタン分子の酸化層表面における反応は、(3.10)式のようなものが考えられる。



以上より、メタン分子と酸化層表面との相互作用は、次のように考えられる。まず、メタン分子のC-H結合が、酸素原子上で切断され、その結果、メチルラジカルが形成される。解離した水素原子は水素分子として系に放出される。次に、メチルラジカルは、酸素原子上で $\text{Fe}^+\text{O}-\text{CH}_3$ 結合を形成すると考えられる。

3-3-2. DV-X α 法によるメタンの界面反応メカニズムの解明

界面反応の詳細を解明するため、鉄および酸化鉄表面とメタンの相互作用をDV-X α 分子軌道計算法を適用した。粒子表面とメタン分子の相互作用を明らかにするために、DV-X α 分子軌道法によって電子状態を解析した。

図3.7に示すように、解析に先立って、酸化鉄と最も強い相互作用を得られる、メタンの姿勢を検証するため、メタンを三種類の姿勢で接近させ、BOPの変化を計算した。BOP

は化学結合状態の安定性を示す [58]。すなわち、正であれば結合性の分子軌道によって化学吸着し、負であれば反結合性の分子軌道によって脱離する [59]。遷移金属クラスターに水素原子が近づいた際の、水素原子の1s軌道と金属の分子軌道間の相互作用は明らかに金属の分子軌道に影響を受けることがDV-X α 法によって明らかにされている [59]。図3.7から明らかのように、メタンの四面体構造の頂点を、酸化層の酸素原子に接近させる場合に、メタン分子のC-H結合のBOPが最も大きく低下した。このことは、メタンのC-H結合を形成する分子軌道が、酸化鉄中の酸素原子と、最も強く相互作用したことを示す。そこで、以後の解析に際しては、メタンの正四面体の頂点を酸化層表面に接近させた系を採用した。

図3.8に酸化鉄とメタンの正四面体構造先端の水素原子及び、解離で生じるメチルラジカルの中心炭素原子間の距離に対する、メタンの各結合のBOPの変化を示す。接近可能距離はLJポテンシャルによる原子間斥力と粉碎力が釣り合う距離を示す。酸化層中の酸素原子にメタン分子が接近する場合は、O-H間距離が0.150 nm以上では分子軌道の相互作用が無く、BOPはほぼ0を示す。O-H間距離が小さくなるに従ってBOPが上昇し吸着を示す。同時に先端の水素原子とメタンの炭素原子間の結合はO-H間距離が0.057 nmにおいてはBOPが負の値となり、解離を示す。解離によって形成されるメチルラジカルが酸素原子に接近すると、C-O間距離0.068 nmを閾値としてそれより遠くでは吸着を示し、近くでは脱離を示す。一方、炭素原子と水素原子間のBOPは常に正でありC-H結合が保たれた。この結果は、3.10式で示した反応式をよく説明する。

メタンの結合は強く、安定で、触媒反応においても1200 °C以上の高温で熱分解がなされ、常温では水素は形成されない [60]。水素と酸素原子の共有結合半径 [61] から、荷重が作用しない状態でのO-H間距離は0.095 nm程度と予想され、この距離でC-H結合が正の値を保つことは既往の実験結果とよく一致する [60]。一方、本実験ではメタン雰囲気下の反応によっていずれの鉄粒子においてもメタンの吸着と同時に水素が生成された。このことは接近に伴い、C-H間のBOPが減少し、反結合性の分子軌道の形成とそれに伴う解離を示す本計算結果とよく一致している。すなわち、粉碎に伴う力の効果よりメタンは解離吸着を示し、メチルラジカルが形成したと考えられる。Liu [55] による超高真空(UHV)中で α -Fe₂O₃の単結晶の0001面にメチルラジカルを吸着させた実験で、水素やエチレン等のメチルラジカルの解離で生成されるような吸着種が存在しないことが明らかになっている。共有結合

半径 [61] から予想される、荷重が作用しない状態でのC-O間距離は0.138 nm程度と予想され、この距離でC-O結合が正の値を保ち、なおかつメチルラジカルのC-H間のBOPが正の値を保つことはLiuらの実験結果とよく一致する。

図3.8に酸化膜の表面鉄原子とメタンの正四面体構造先端の水素原子及びおよび解離で生じるメチルラジカルの中心炭素原子間の距離に対するBOPの変化を示す。乱れた酸化物の鉄原子にメタン分子の正四面体構造先端の水素原子が接近する場合、H-Fe間距離が0.118 nmを閾値としてそれより遠くではBOPは正、すなわち吸着を示し、近くでは負、すなわち脱離を示す。規則性酸化物の場合、その閾値は0.108 nmであった。さらに図3.9に示すように、金属鉄の場合でも同様の傾向を示し、閾値は0.121 nmであった。C-H間のBOPはいずれのクラスターの場合も距離に関わらず常に正の値を保った。メチルラジカルが乱れた酸化鉄の鉄原子に接近すると、C-Fe間距離0.115nmを閾値としてそれより遠くではBOPは正、すなわち吸着を示し、近くでは負、すなわち脱離を示す。規則性酸化物の場合、金属鉄の場合の閾値はそれぞれ、0.107 nm、0.125 nmであった。従って、鉄サイトにおいてはメタン分子の解離反応と吸着反応の動的平衡が形成されていると考えられる。C-H間のBOPはいずれのクラスターモデルにおいても距離に関わらず常に正の値を保った。これらの結果は、図3.9に示すように、 $\square\text{Fe}$ の結晶表面の鉄原子でも同様であった。(3.10)式で示したように全てのメタンがメチルラジカルになるためにはメタンの吸着量に対して50%の水素が発生する必要があるが、実験では41.5~45.8%に留まった。このことは、メタンの一部は解離せずメタン分子のまま吸着していることを示唆している。メタン分子が鉄原子に吸着する本計算結果は、この実験事実とよく一致する。また、鉄原子はメタンに対して反応性に乏しく、イオン化 [5, 6] や分子線化 [62] しても反応が認められていない。C-H間の解離が認められないこの計算結果はそれらの事実ともよく一致する。以上より、メタンのC-H結合の切断は、酸化層中の酸素原子上で生じ、鉄原子上ではメタンとメチルラジカルの吸着のみが生じると考えられる。

3-3-3. 酸化層が C-H 結合に与える効果

第二章の図2.15のESRスペクトルで示したように、メカノケミカル反応で形成される酸化層には、不対電子が形成され、そのg値は2.03であった。石英中でホールを有する酸素原

子のESRシグナルのg値が2.01を示すこと [68] と、自由電子のg値は2.0023である [69] ことを考慮すると、この不対電子はホール性である可能性が高いと考えられる。従って、この酸素原子は、酸化鉄中で安定となっている酸素原子と比較して、電子が不足している。また、炭素原子の電気陰性度2.55と比較して、酸素原子の電気陰性度は3.44 [70] と高く、相対的に電子との親和性が高い。次に、XPS分析から、メタンは酸化鉄中の酸素原子と相互作用して、メチルラジカルと水素分子が形成されることが明らかになった。メチルラジカルが形成されたことと、メタンの一連の反応が、溶媒ではなく、気相中での反応であることを合わせて考えると、水素分子を形成する前に、水素原子は水素ラジカルを形成している可能性が高い。これらの結果から、酸化層中の酸素原子は、メタンから求電子的に水素ラジカルを引き抜いて、その結果、C-H結合を切断した可能性が考えられる。

3-4. 結言

本章では、鉄粒子表面にメカノケミカル反応によって形成・制御した酸化層表面とメタンの界面反応を解明した。メカノケミカル反応で形成された酸化層表面でメタン分子のメカノケミカル反応を誘起すると、メタン分子は吸着・解離を示した。すなわち、C-H結合の切断が生じた。メタンと反応する酸化層中の不対電子が多いほど、吸着・解離反応量は増加した。XPS 分析の結果、メタン分子は酸素原子上でメチルラジカルとして存在し、 $\text{Fe}^+\text{O}-\text{CH}_3$ 結合が形成されることを見出した。さらに、DV-X α 分子軌道法による解析により、メタン分子のC-H結合は、メタン分子と酸素原子の電子軌道の相互作用と圧力の効果によって切断され、それに伴って形成されるメチルラジカルが、酸素原子上に吸着することを見出し、実験結果をよく説明した。メカノケミカル反応手法により活性化させた鉄粒子表面におけるメタンの反応は、今までに無い、新規な化学反応であり、鉄酸化物の研究に新たな視点を与えると考えられる。

3-5. 参考文献

- [1] Shilov, A. E. *The Activation of Saturated Hydrocarbons by transitions Metal Complexes*. Reidel Publishing: Dordrecht, Netherlands, 1984.
- [2] Shilov, A. E.; Shul'pin, G. B. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2879–2932.

- [3] Crabtree, R. H. *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*. Wiley: New York, 1990.
- [4] Crabtree, R. H. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 987–1007.
- [5] Schröder, D.; Schwarz, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 1973–1995.
- [6] Schwarz, H.; Schröder, D. *Pure Appl. Chem.* **2000**, *72*, 2319–2332.
- [7] Arndtsen, B. A.; Bergman, R. G.; Mobley, T. A.; Peterson, T. H. *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 154–162.
- [8] Stahl, S. S.; Labinger, J. A.; Bercaw, J. E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2180–2192.
- [9] Xu, J.; Yeung, C. M.Y.; Ni, J.; Meunier, F.; Acerbi, N.; Fowles, M.; Tsang, S.C. *Appl. Catal.* **2008**, *A 345*, 119–127.
- [10] Ainsworth, E.A.; Long, S.P. *New Phytol.* **2005**, *165*, 351–372.
- [11] Kimball, B.A.; Kobayashi, K.; and Bindi, M. *Adv. Agron.* **2002**, *77*, 293–368.
- [12] Jablonski, L.M.; Wang, X.; Curtis, P. S. *New Phytol.* **2002**, *156*, 9–26.
- [13] Wuebbles, J. D.; Hayhoe, K.; *Earth Sci. Rev.* **2002**, *57*, 177–210.
- [14] Yoshizawa, K. *Acc. Chem. Res.* **2006**, *39*, 375–382.
- [15] Satterfield, C. N. *Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice*; 2nd ed.; Ch. 8 McGraw-Hill, New York, 1991.
- [16] Schwarz, H. *Acc. Chem. Res.* **1989**, *22*, 282–287.
- [17] Armentrout, P. B.; Beauchamp, J. L. *Acc. Chem. Res.* **1989**, *22*, 315–321.
- [18] Anderson, A. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 696–707.
- [19] Tibbetts, G. G. *J. Cryst. Growth* **1984**, *66*, 632–638.
- [20] Tibbetts, G. G. *J. Cryst. Growth* **1985**, *73*, 431–438.
- [21] Schröder, D.; Schwarz, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1990**, *29*, 1432–1434.
- [22] Driscoll, D. J.; Lunsford, J. H. *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 4415–4418.
- [23] Mehandru, S. P.; Anderson, A. B.; Brazdil, J. F.; Grasselli, R. K. *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 2930–2934.
- [24] Ortiz de Montellano; Paul, R. *Cytochrome P450: Structure, Mechanism, and Biochemistry*, 2nd ed.; Plenum Press: New York, 1995.
- [25] Sono, M.; Roach, M. P.; Coulter, E.D.; Dawson, J. H. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2841–2887.
- [26] Feig, A. L.; Lippard, S. J. *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 759–805.
- [27] Wallar, B.J.; Lipscomb, J.D. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2625–2658.
- [28] Mulliken, R. S. *J. Chem. Phys.* **1955**, *23*, 1833–1840.
- [29] Adachi, H.; Shiokawa, S.; Tsukada, M.; Satoko, C.; Sugano, S. *J. Phys. Soc. Jpn.* **1979**, *47*,

1528–1537.

- [30] Matsunaga, K.; Tanaka, I.; Adachi, H. *J. Phys. Soc. Jpn.* **1996**, *65*, 3582–3590.
- [31] Adachi, H.; Tsukada, M.; Satoko, C. *J. Phys. Soc. Jpn.* **1978**, *3*, 875–833.
- [32] Langmuir, I. *J. Am. Chem. Soc.* **1918**, *40*, 1361–1403.
- [33] Moore, W. J. *Physical Chemistry*, 4th ed; Prentice Hall: New Jergey, 1972.
- [34] Burghgraef, H.; Jansen, A. P. J.; Van Santen, R. A. *Faraday Discuss.* **1993**, *96*, 337–347.
- [35] De Faria, D. L. A.; Vanâncio Silva, S.; De Oliveira, M. T. *J. Raman Spectrosc.* **1997**, *28*, 873–878.
- [36] Porto, S. P. S.; Krishnan, R. S. *J. Chem. Phys.* **1967**, *47*, 1009–1012.
- [37] Bhagavantam, S.; Venkatarayudu, T. *Proc. Indian Acad. Sci. Sect. A* **1939**, *10*, 224–258.
- [38] Kuivila, C. S.; Butt, J. B.; Stair, P. C. *Appl. Surf. Sci.* **1988**, *32*, 99–121.
- [39] Grosvenor, A. P.; Kobe, B. A.; Biesinger, M. C.; McIntyre, N. S. *Surf. Interface Anal.* **2004**, *36*, 1564–1574.
- [40] Yamashita, T.; Hayes, P. *Appl. Surf. Sci.* **2008**, *254*, 2441–2449.
- [41] Tamura, S.; Powell, C. J.; Penn, D. R. *Surf. Interface Anal.* **1991**, *17*, 911–926.
- [42] Allen, G. C.; Curtis, M. T.; Hooper, A. J.; Tucker, P. M. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1974**, *14*, 1525–1530.
- [43] Hirokawa, K.; Oku, M. *Tantala* **1979**, *26*, 855–859.
- [44] Ertl, G.; Wandelt, K. *Surf. Sci.* **1975**, *50*, 479–492.
- [45] Asami, K.; Hashimoto, K. *Corrosion Sci.* **1977**, *17*, 559–570.
- [46] Rao, C. N. R.; Sarma, D. D.; Vasudevan, S.; Hegde, M. S. *Proc. Roy. Soc. Lond. A* **1979**, *367*, 239–252.
- [47] Hirokawa, K.; Oku, M. *J. Electron Spectrosc. Related Phenom.* **1976**, *8*, 475–481.
- [48] Wandelt, K. *Surface Sci. Rept.* **1982**, *2*, 1–121.
- [49] Allen, G.C.; Tucker, P. M.; Wild, R. K. *Phil. Mag. B* **1982**, *46*, 411–421.
- [50] Vasudevan, S.; Hegde, M. S., Rao, C. N. R. *J. Solid State Chem.* **1979**, *29*, 253–257.
- [51] Brundle, C. R.; Chuang, T. J.; Wandelt, K. *Surf. Sci.* **1977**, *68*, 459–468.
- [52] McIntyre, N. S.; Zetaruk, D. G. *Anal. Chem.* **1977**, *49*, 1521–1529.
- [53] Roosi, A.; Elsener, B.; Hähner, G.; Textor, M.; Spencer, N. D. *Surf. Interface Anal.* **2000**, *29*, 460–467.
- [54] Bagri, A.; Mattevi, C.; Acik, M.; Chabal, Y. J., Chhowalla, M.; Shenoy, V. B. *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 581–587.

- [55] Liu, L.; Quezada, B.R.; Stair, P.C. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 17105–17111.
- [56] Beamson, G.; Briggs, D. *High Resolution XPS of Organic Polymers*, 1st ed; John Wiley & Sons: New York, 1992.
- [57] Ma, X.; Liu, L.; Jin, J.; Stair, P. C.; Ellis, D. E. *Surf. Sci.* **2006**, *600*, 2874–2885.
- [58] Adachi, H.; Tsukada, M.; Yasumori, I.; Onchi, M. *Surf. Sci.*, **1982**, *119*, 10–20.
- [59] Tanabe, T.; Adachi, H.; Imoto, S. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1978**, *17*, 49–58.
- [60] Abbas, H. F.; Wan Daud, W. M. A. *Int. J. Hydrogen Energy* **2007**, *32*, 3320–3326.
- [61] Pyykko, P.; Atsumi, M. *Chem. Eur. J.* **2008**, *15*, 186–197.
- [62] Whetten, R. L.; Cox, D. M.; Trevor, D. J.; Kaldor, A. *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 566–569.
- [63] Xu, M. T.; Ballinger, T. H.; Lunsford, J. H. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 14494–14499.
- [64] Tong, Y.; Lunsford, J. H.; *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4741–4746.
- [65] Lennard–Jones, J. E. *Proc. R. Soc. Lond. A* **1924**, *106*, 463–477.
- [66] Kittel, C. *Introduction to Solid State Physics*, 8th ed; Wiley: New York, 1967.
- [67] Cadman, P.; Evans, S.; Scott, J. D.; Thomas, J. M. *J. Chem. Soc., Faraday Transactions 2* **1975**, *71*, 1777–1784.
- [68] 福地 龍朗, 活断層研究, **1989**, *7*, 13–21.
- [69] 水島 三知, 炭素, **1966**, *47*, 30–34.
- [70] Allred, A. L. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1961, *17*, 215–221

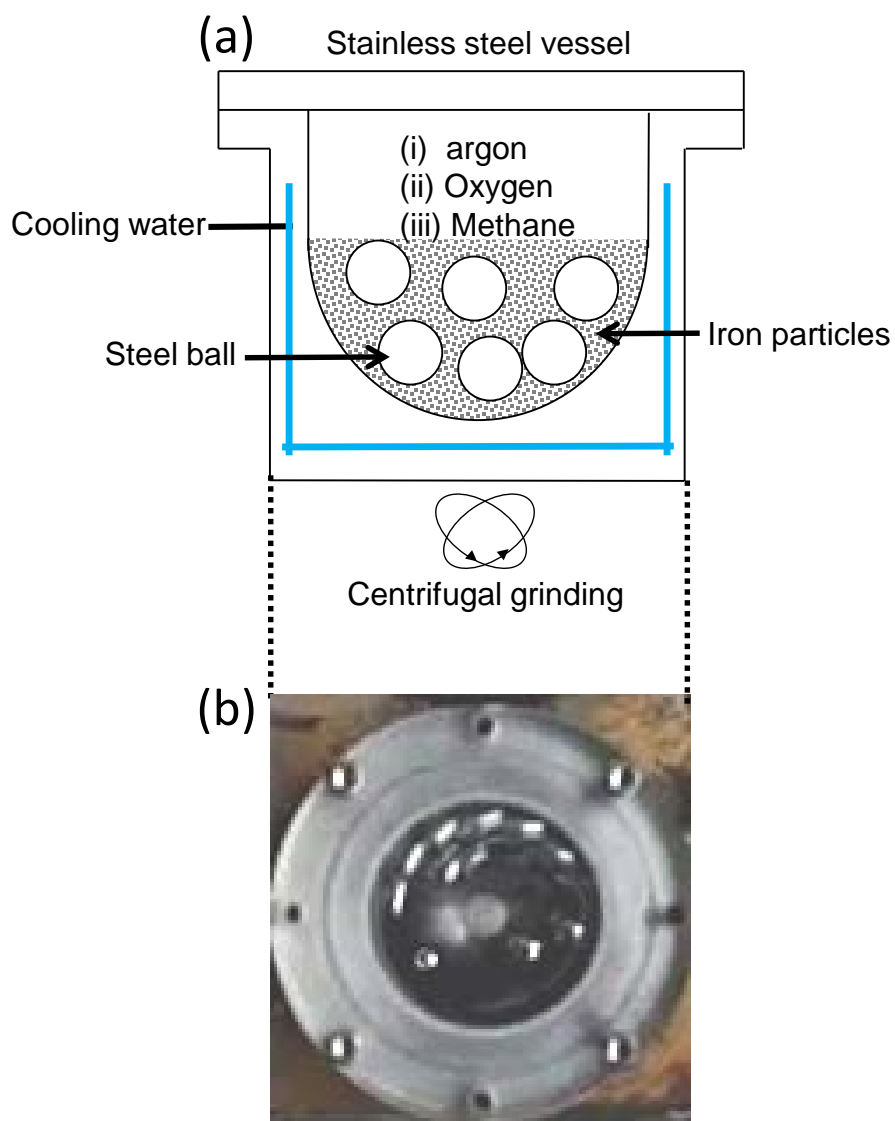


Figure 3.1 (a) Set-up for the mechanochemical reaction, and (b) photograph of the top view of the equipment during the milling.

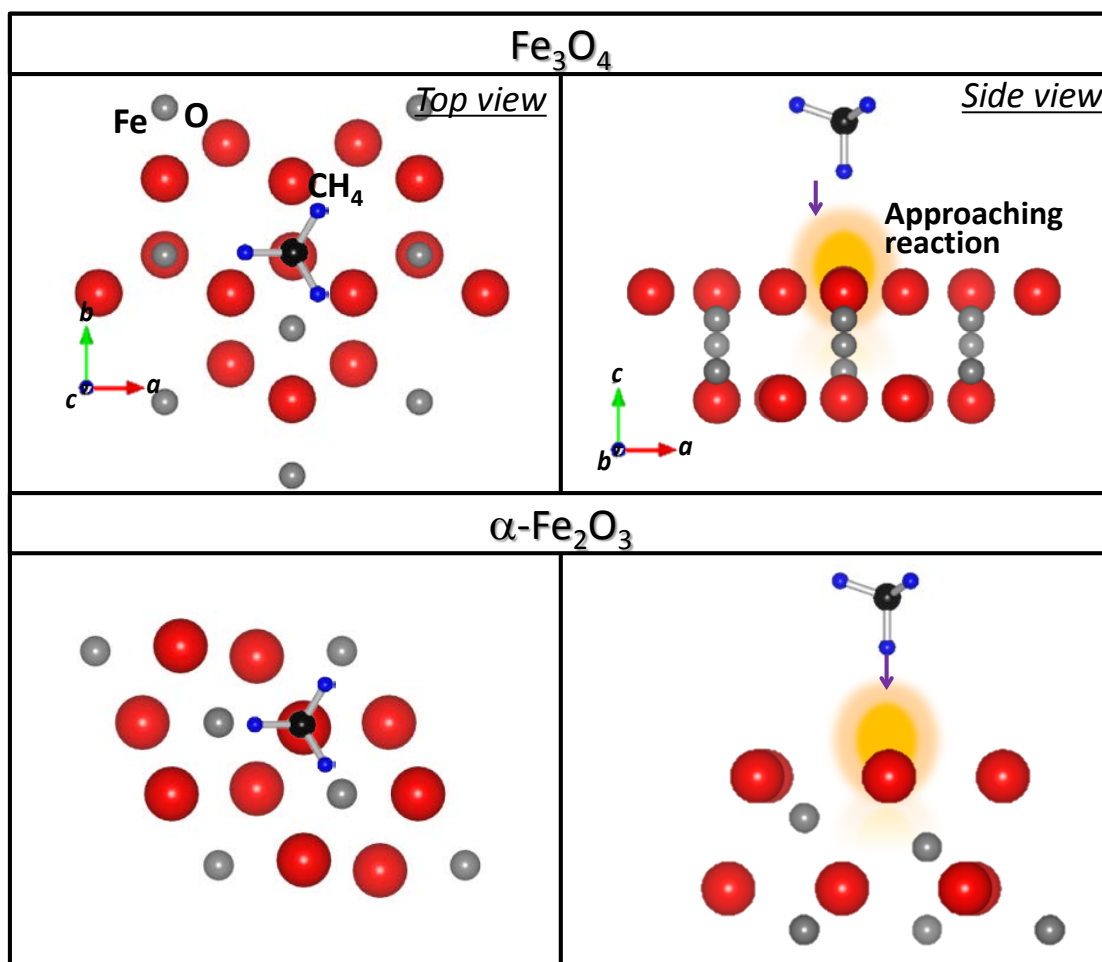


Figure 3.2 Interfacial approaching models of CH_4 onto the disordered and ordered iron oxide cluster surfaces, which is same process to the CH_3^\bullet approaching models in this study.

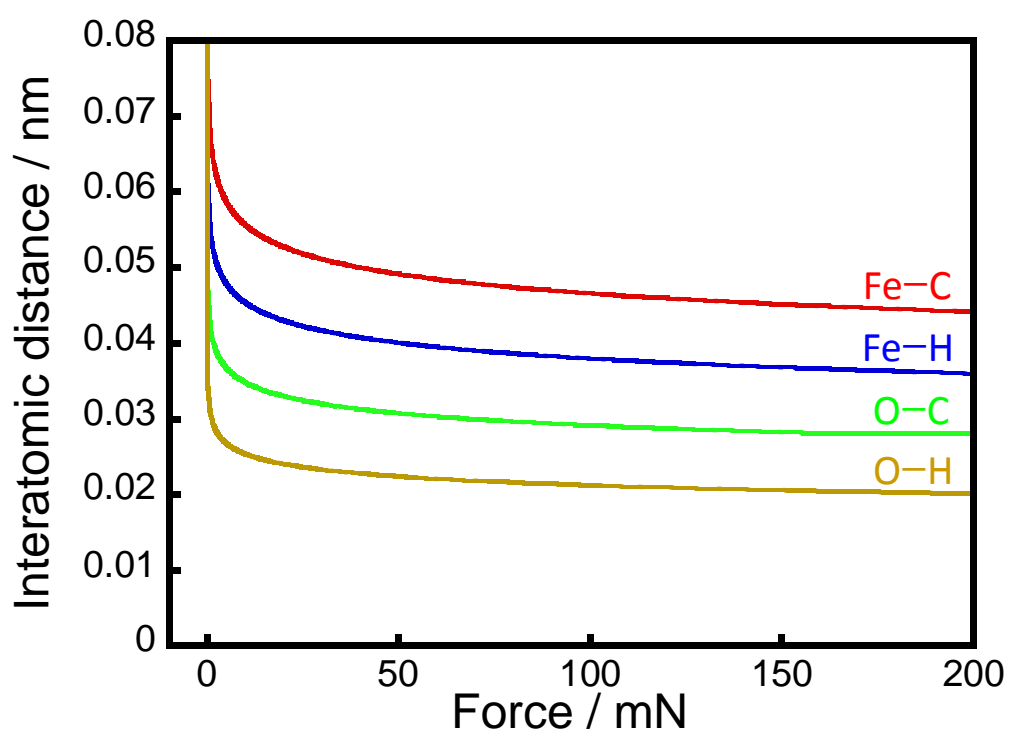


Figure 3.3 Lennard-Jones potential curves (atomic forces vs. interatomic distances between Fe-C, Fe-H, O-C and O-H), indicating that the closest approach distances at 153 mN are 0.045 nm, 0.037 nm, 0.028 nm and 0.021 nm, respectively.

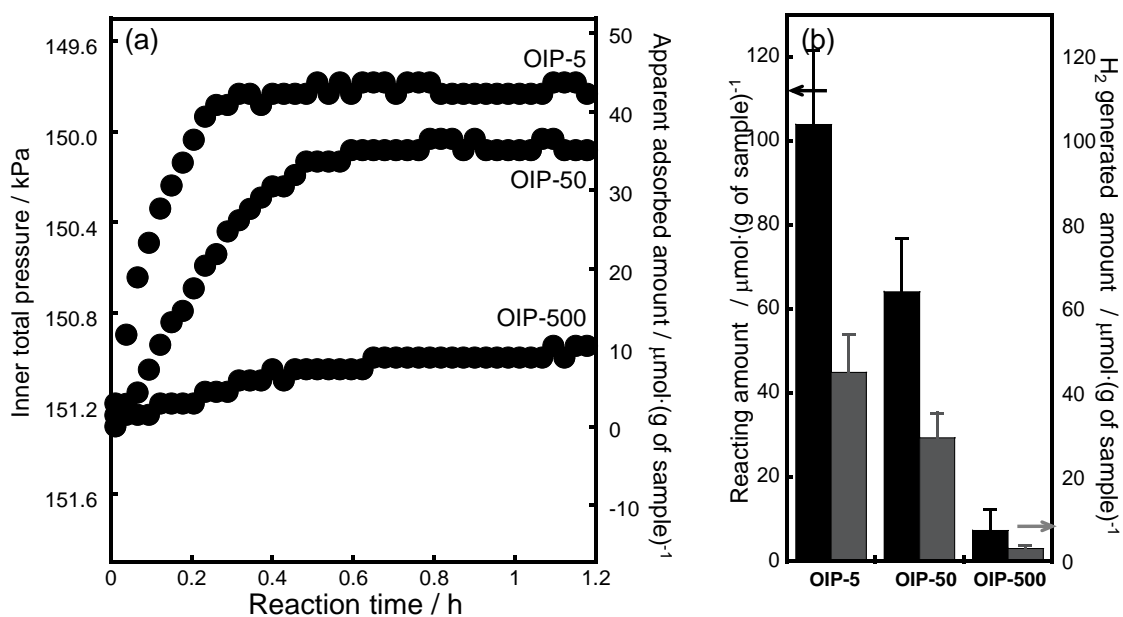
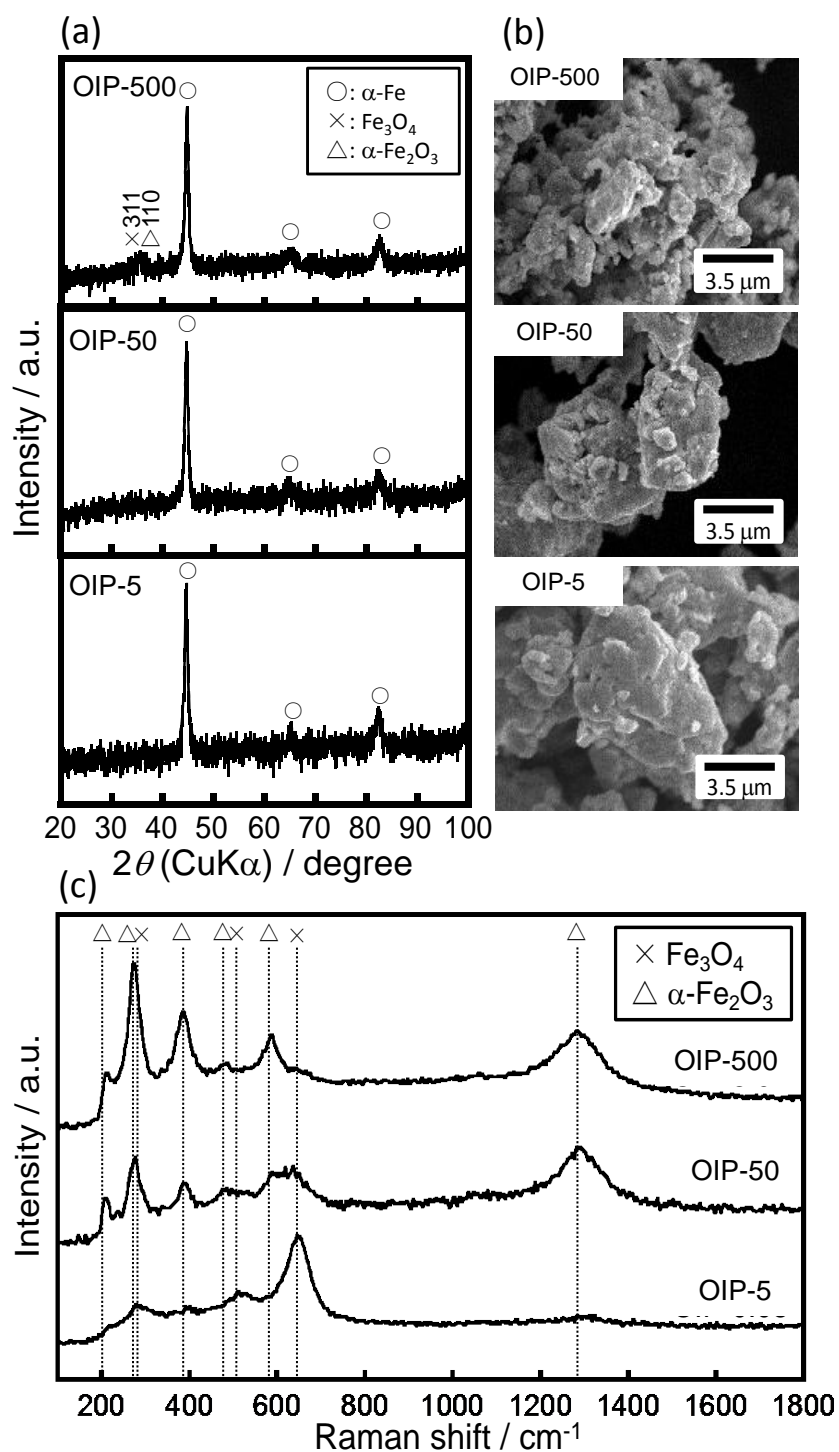


Figure 3.4 (a) inner total pressure changes (\approx apparent adsorbed amounts) vs. reaction time by the milling of OIPs under CH_4 atmosphere, and (b) the actual adsorption and H_2 generation amounts at the equilibrium milling time of 1.2 h.



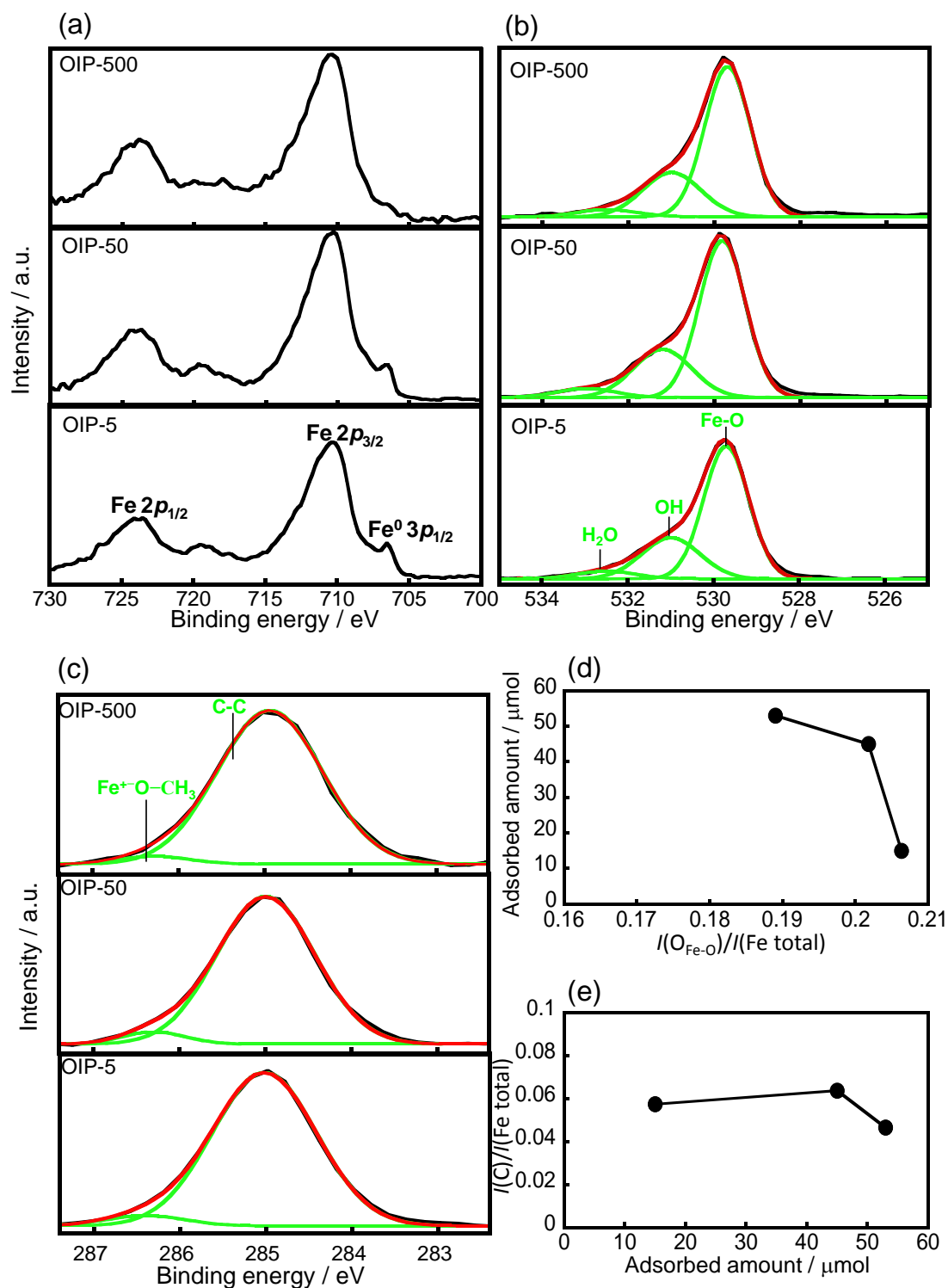


Figure 3.6. (a) Fe 2p, (b) O 1s and (c) C 1s XPS spectra of the OIPs that reacted with CH_4 molecules for 1.2 h, and (d) the adsorbed amount changes of methane species onto OIPs with increasing the $I(O_{Fe-O})/I(Fe\ total)$ and (e) the $I(C)/I(Fe\ total)$ changes with increasing the adsorbed amount.

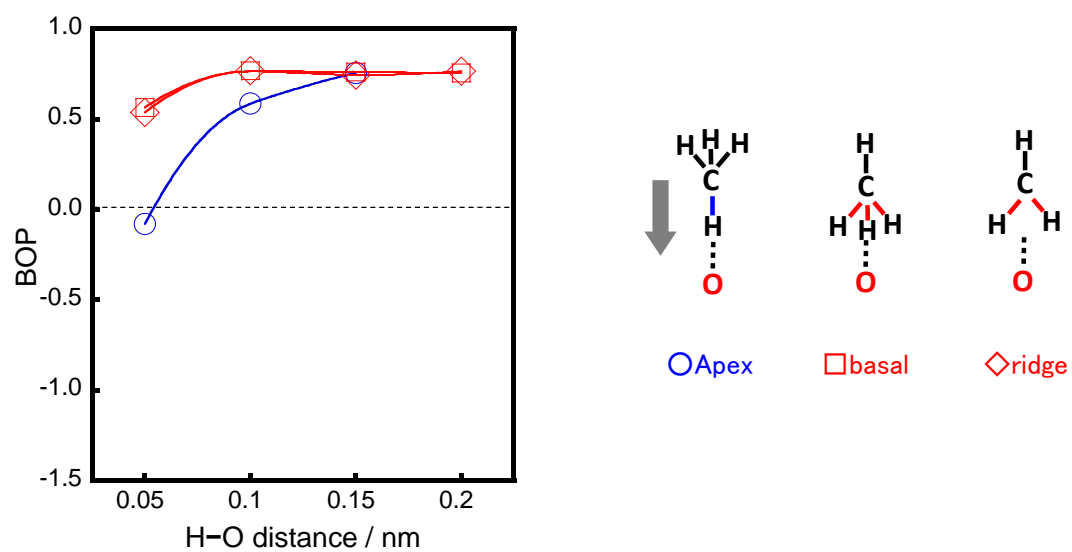


Figure 3.7 BOP changes with the interatomic distances by approaching of CH_4 with various orientation onto the O atoms in the Fe_3O_4

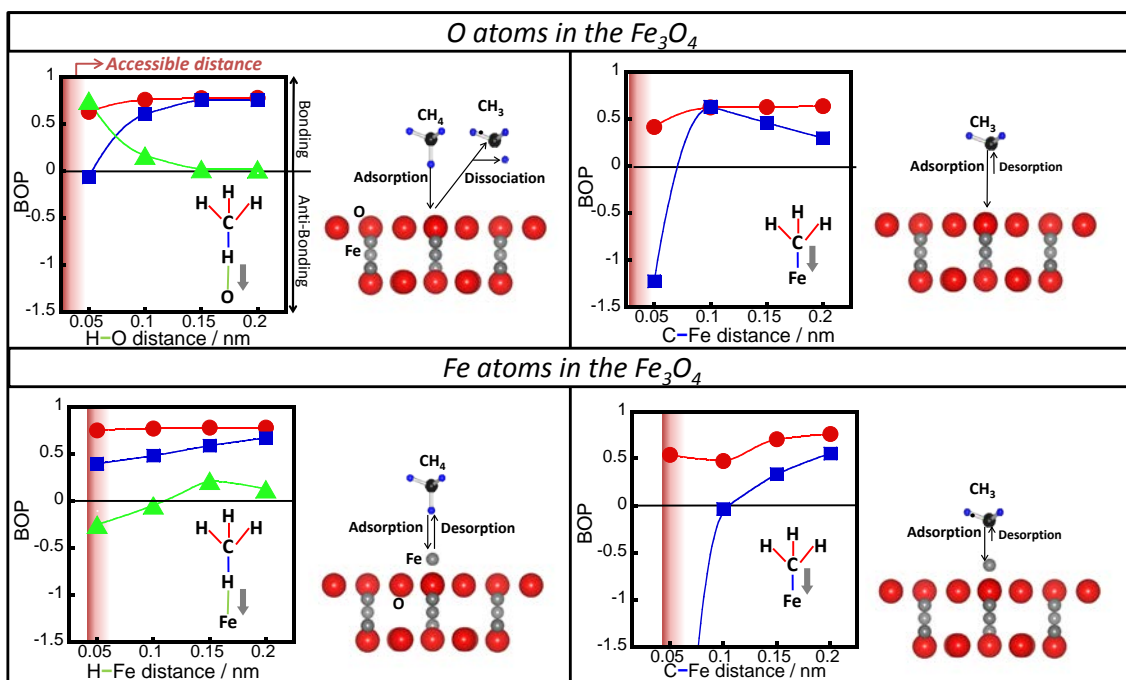


Figure 3.8 BOP changes with the interatomic distances by approaching of CH_4 and CH_3 onto the O atoms and Fe atoms in the Fe_3O_4 cluster surfaces, and their possible reaction models at the interfaces.

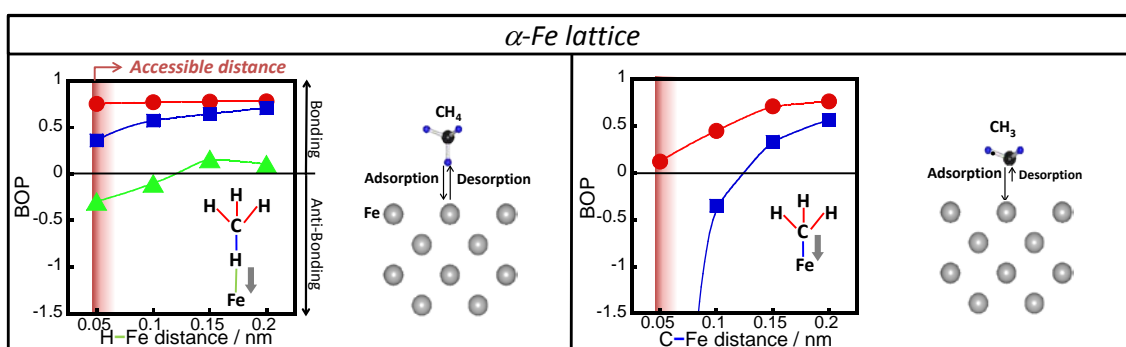


Figure 3.9 BOP changes with the interatomic distances by approach of methane and methyl radical onto Fe atoms in α -Fe lattice cluster surfaces, and their possible reaction models at the interfaces.

第四章

酸化層表面と黒鉛の 界面接合の制御

4-1 諸言

鉄粒子の黒鉛(Gp)による被覆技術は様々な分野で応用されている。アーク放電法 [1] は、陽極に被覆される金属のターゲットを置き、陰極にタングステンや黒鉛棒を取り付け、炭化水素雰囲気中で放電することにより100 nmオーダーの黒鉛被覆金属粉を形成する [2]。液相合成法は金属水和物と有機高分子を溶媒で溶かした後、析出させることで100 nmオーダーの黒鉛被覆金属粉を形成する [3]。磁性流体 [4]、磁気記録媒体 [5]、トナー原料 [6] などに利用されている軟磁性粒子は磁性酸化物粒子を用いている。一方、金属粒子の飽和磁化はそれら酸化物と比較して2倍以上高く [7]、その応用分野での特性改善が期待されているが、大気中での酸化によってその特性が失われる。そのため、これらの技術で被覆された金属粉末に注目が集まっている。

被覆技術として有機バインダによる接着法も挙げられる。この方法では、鉄粉と黒鉛を有機バインダで接合する。粉末冶金分野では、鉄粒子に合金元素として黒鉛粒子を混合し、成形、焼結して製品を得るが、鉄粒子と黒鉛粒子は形状や比重が大きく異なるため、混合直後に黒鉛と鉄粉の分布が均一化しても、成型工程までに受ける搬送中の振動で、比重分離を生じて不均一分布化するため、有機バインダによって黒鉛を鉄粉に固定する必要がある [8-12]。鉄の炭化物であるセメントタイトでは、鉄原子と黒鉛原子が直接結合を形成しているため、振動による鉄と黒鉛の分離は生じないが、準安定状態であるため、機械的な圧力を受けると分解することが知られており [14]、数トンの原料袋中での保管中に、分解する可能性がある。そこで、酸素を介して鉄と黒鉛を接合する方法を提案する。よく知られているように、鉄は酸素と化合して種々の酸化物を形成する。一方、黒鉛は酸化黒鉛を形成することが知られている。従って、酸素を介することにより、鉄と酸素と黒鉛間で

化学結合を形成できると考えた。しかし、両者を接合させるには、互いの表面の化学的活性を高める必要がある。

黒鉛は炭素原子の網目構造の積層構造となっており [16, 17]、その末端は官能基修飾され安定化している [18]。これを除去することで、結合相手を失った反応性の高い炭素原子が黒鉛構造の末端でむき出しとなり、黒鉛表面の反応性が高まる [19]。例えば、ナノグラファイトは、黒鉛の反応前駆体の末端水素を、700~900°Cに加熱することで除去し、生じた不対電子を介して結合して形成される [20, 21]。一方、鉄粉の表面は酸化鉄と水酸基、吸着水分子によって安定化している [13]。従って、界面結合を形成するには、これら表面の吸着分子を除去して、反応性の高い炭素原子を黒鉛構造の末端に露出させる必要がある。

酸化鉄は優れた触媒能を示すため、厳密に規定された種々の酸化鉄表面において、化学的な特性が研究されてきた [29]。Weissら [22] は超高真空中で0001面を表面とする α -Fe₂O₃格子を形成し、エチルベンゼンを吸着させると、解離吸着を示し、むき出しとなっている α -Fe₂O₃格子中の酸素原子にプロトンが吸着していることを見出した。また、活動部位にFe³⁺を持つ金属酵素のメタンモノオキシゲナーゼはメタンをメタノールに酸化することが知られている [23]。Siegbahnらは、この作用はFe³⁺の周囲に存在する反応性の高い酸素イオンがメタンから水素原子を引き抜くためと予想している [23]。これらは、活性な酸化物中の酸素原子が塩基点として作用し、異種材料のプロトンを引き抜くことを示唆している。従って、活性な酸化層は結合を形成するだけでなく、黒鉛の末端を安定化させている水素原子を引き抜くことで、反応性の高い炭素原子を形成できる可能性がある。しかし、黒鉛のような巨大分子の末端修飾官能基に対する、酸化層による水素引き抜き効果はまだ確認されていない。

第三章では、メカノケミカル反応によって形成した酸化層中の酸素原子がメタンのC-H結合に対して高い反応性を持つことを示した。本章ではこの酸素原子と黒鉛末端の官能基の相互作用により、黒鉛末端を活性化し、鉄と黒鉛との接合界面を創出することを目的とした。

4-2. 実験方法

4-2-1. 試薬

鉄粒子(平均直径 69 μm 、純度 > 99 wt%)は、(株)高純度化学研究所 から購入した。黒鉛粒子(平均直径 5 μm 、純度 > 99 wt%)は、(株)日本黒鉛から購入した。

4-2-2. 黒鉛の粉砕

黒鉛粒子の粉砕には遠心ボールミルを用いた。実験装置の概要と粉砕中の粉砕容器の側面図および上面図を図 4.1(a),(b)にそれぞれ示す。粉砕容器はステンレス棒(JIS G 4304、SUS304)から機械加工によって製作した。容器は直径 54 mm、深さ 38 mm のボウル状の形状で容積は 70 mL である。容器には粉砕中に発生する熱を逃がすための冷却水の通水経路が設けられており、粉砕中の温度は 15–20 $^{\circ}\text{C}$ に保たれる。粉砕媒体として、直径 10 mm の鋼球(JIS G 4805 SUJ2)を用いた。2-2-2 で示したように、粉砕力は鋼球の質量に比例し、10 mm の鋼球による粉砕力は 153 mN である。粉砕する黒鉛粒子の量は 0.015 g とし、粉砕媒体である鋼球の数は 20 個とした。粉砕容器は遠心ボールミル(日新技研 (株) 製、NEV-MA-8)に取り付けた後、粒子表面の吸着分子を除去するため、油回転ポンプを用いて容器内を 8 時間排気した。次に容器内に高純度アルゴン(純度 99.999 %)を 200 kPa 充填し、遠心ボールミル回転数 59.1 rad/s で 8 時間粉砕した。粉砕中の容器内圧力は圧力計(オムロン (株) 製、E8MS-N1)で測定した。

4-2-3. 酸化層表面と黒鉛のメカノケミカル反応

2-2-3 に示した方法に基づいて、OIP-5、OIP-50、OIP-500 を作製した後、容器の気密を保持したまま、未粉砕の黒鉛を導入した。具体的には、容量 10 ml の副室と粉砕容器とをボールバルブを介して接続し、副室内部に黒鉛 0.014 g を導入し、副室内を 200 kPa の Ar で置換した。粉砕容器内を油回転ポンプで真空にした後、副室と粉砕容器を接続するボールバルブを開放し、Ar ガスの流入に載せて黒鉛を容器内に導入した。黒鉛導入後、遠心ボールミル回転数 59.1 rad/s で粉砕し、鉄粒子と黒鉛粒子を反応させた。反応時間は 10、30、60 分とし、得られた試料はそれぞれ OIP/Gp-5-10、OIP/Gp-5-30、OIP/Gp-5-60、等と表記した。

4-2-4. 界面反応の DV-X α 分子軌道計算

図 4.2 に黒鉛分子と、 Fe_3O_4 及び $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 表面の間の距離の変化に対する、黒鉛分子中の各原子間の BOP の解析モデルを示す。各酸化鉄層の表面モデルは 3-2-3 で述べた通りである。黒鉛のモデル分子としてはベンゼン(benzene: C_6H_6)を採用した。芳香族炭化水素を構成する炭素原子は、その分子量に関わらず、 sp^2 混成軌道から成る平面構造を取る。山本ら [69] は、 D_{6h} の対称性を有する六員環構造の $\text{C}_{24}\text{H}_{12}$ と C_6H_6 の電子状態を比較し、ほぼ同一であったことを報告している。この電子状態の相似性と、計算容量の抑制の観点から、ベンゼンを黒鉛のモデル分子とした。このベンゼンの末端水素原子を、各酸化鉄クラスターの表面の酸素原子および鉄原子に接近させ、分子軌道計算を実施した。また、活性化した黒鉛のモデル分子として、ベンゼンから水素原子を一つ取り除いた C_6H_5 でも同様の計算を行った。

4-2-5. 評価・解析

100 倍程度の低倍率における粒子の形状観察は、走査型電子顕微鏡(㈱キーエンス社製、VE-9800)を用いて行った。加速電圧は 15 kV として、二次電子像で観察、評価した。エネルギー分散型 X 線分光法(EDX: Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)により、各試料における黒鉛と鉄粒子の分布状態を観察した。元素マッピングには、Fe および C に帰属される特性 X 線のエネルギーである 6.4 keV、0.28 keV、0.53 keV のピークを用いた。反射電子放出率は試料の原子番号が増えるにつれて大きくなる。一方、二次電子放出率は原子番号に対する変化が小さい [115]。試料は主に二次電子像で観察したが、鉄と黒鉛のコントラストを強調する際には、反射電子像で観察した。

複合粒子の詳細な観察には電解放出型電子顕微鏡(㈱日立製作所製、S-4700)と透過型電子顕微鏡(TEM: Transmittance Electron Microscope、㈱日立製作所製、JEM-1400)を用いた。加速電圧はそれぞれ 15 kV、120 kV とした。黒鉛については、エタノールに中に入れ、超音波で分散させた。次に、その懸濁液をカーボンコートした銅グリッドに滴下し、乾燥させ、各分析装置の試料室に導入した。その他の試料については、カーボンテープ上に載せて観察した。

結晶相の同定および結晶子サイズとひずみの算出は粉末 X 線回折(XRD: PANtical Co., Ltd. 製、X'part Pro MPD)により行った。X 線源は $\text{CuK}\alpha$ 線源($\lambda = 1.5418\text{\AA}$)を用い、出力は 40 kV

/30 mA とした。ソーラスリットは 0.04 rad、発散スリット及び散乱スリットは 1°、受光スリットは 0.1 mm とし、測定モードは連続の条件で測定した。回折線の位置、回折角および半値幅は装置に付属のソフトウェアにより得た。結晶相の同定は、JCPDS 標準データ集を用いて Hanawalt 法により行った。

表面近傍層の結晶相の同定はラマンスペクトル分析(Raman: 日本分光 株式会社製、NRS-7200)により行った。励起光源は Nd:YVO₄ レーザ($\lambda = 532 \text{ nm}$)を用い、試料の変質を防ぐため、レーザパワーは 3.56 mW とした。測定ラマンシフト範囲は 900 cm^{-1} から 100 cm^{-1} 、積算回数 100 回、走査速度 425 $\text{cm}^{-1}\text{s}^{-1}$ 、分解能 6.8 cm^{-1} の条件で測定し、CCD(Charge-Coupled-Device)検出器を用いた。

粒子表面の電子状態は X 線光電子分光分析(XPS: X-ray Photoemission Spectroscopy 日本電子株式会社製、JPS-9010TR)により行った。X 線源は AlK α 線源($E = 1.4866 \text{ keV}$)を用い、出力は 10 kV / 10 mA、スポットサイズは 100 μm とした。測定室内のベース圧力は $1.3 \times 10^{-6} \text{ torr}$ 付近で維持した。ここで、各電子軌道の表記は元素記号、主量子数、方位量子数で表記する(例: Fe 2p)。測定結合エネルギー範囲は Fe 2p が 703.0 eV から 730.0 eV、O 1s が 525.0 eV から 535.0 eV、パスエネルギーは Fe 2p、O 1s 共に 23.5 eV、分解能は 0.1 eV の条件で測定した。試料の帯電によるピークシフトは汚染炭素の C 1s の 284.8 eV [25] で補正した。多重非弾性散乱によるピークバックグラウンドは Shiley 法 [24] によって除去した。スペクトルはガウシアン関数を使ってピーク分離を実施した。既報を参考に、エネルギー、ピーク数、ピーク位置とピーク幅を固定し、ピーク強度のみをフィットした。その後の最適化の過程において、エネルギーとピーク幅を残差が $3.0 \times 10^{-4} - 8.0 \times 10^{-3}$ になるまで最適化し、各成分に対する分離ピークを得た。スペクトルにおいて、測定値からバックグラウンドを差し引いた値を黒、分離後の各成分のスペクトルを緑、分離後のスペクトルの合算値を赤で示す。サテライトピークは Sat. と表記した。

黒鉛と鉄粒子との接合強度を定性的に評価するため、振動試験を実施した。10 g の鉄粒子と 0.07 g の黒鉛粒子を 300 ml のビーカーにいれ、ガラス棒で攪拌した単純混合粉と、メカノケミカル反応によって得た複合粒子を、内径 10 mm のガラス管にそれぞれ導入し、30 分間、60 Hz で振動を与え、偏析の状態を観察した。

図4.3に超音波試験の実験系の概要図を示す。黒鉛と鉄粒子との接合強度を定量的に評

価するため、超音波試験 [47] を実施した。超音波にともなう衝撃による機械的な剥離作用によって、接合強度を評価できる。黒鉛/鉄複合粒子と、図4.4に示す、市販の偏析防止粉(JFE スチール(株)、JIP clean mix)を、それぞれ蒸留水で満たしたビーカー中に入れた。ビーカーの底部にネオジム磁石を取り付け、ビーカーの底面のガラスを介して、鉄粒子を固定した。これらを超音波振動(200 W、38 kHz)に5 分間晒した。接合していない、もしくは接合の弱い黒鉛粒子は剥離し、水中に分散するので、水とともに剥離した黒鉛粒子を排出した。この操作を3回繰り返した。その後、ビーカーの底部に残った複合粒子の炭素濃度を炭素硫黄同時分析装置(株堀場製作所社製、EMIA-320V)で測定し、処理前後の炭素濃度の比で、接合強度を定量化した。

4-3. 結果および考察

4-3-1. 黒鉛の構造変化

図 4.5 に粉碎した黒鉛の代表的な SEM および TEM 像を示す。図 4.5(a, b)に示すように、未粉碎の黒鉛は 2500 nm の板状結晶で、それらは黒鉛の薄片状の結晶で形成されている。図 4.5(d, e)に示すように、1 時間の粉碎によって粒子には亀裂が入り、8 時間では図 4.5(e, f)に示すように黒鉛粒子は 100 nm 程度まで破壊される。以上のように、粉碎によって黒鉛粒子は効率よく破壊された。黒鉛の結晶構造は炭素原子の六員環構造のネットワークが平面上に広がり、各炭素原子は共有結合を形成している。このネットワークの各層はグラフェンと呼ばれ、ミラー指数における(001)面と対応し、その面はベーサル面とも呼ばれる [26]。一方、六員環構造の末端はエッジ面と呼ばれる。酸素雰囲気下よりもアルゴン雰囲気下の方が、黒鉛は効率よく粉碎され、比表面積が大きくなることが示されている [27]。水素の場合も同様の結果が得られている。これは、酸素原子と水素原子が粉碎で形成された黒鉛のエッジ面の不対電子を修飾し、凝集を防ぐためである [28]。本研究の場合は、アルゴン雰囲気であるため、粉碎で形成された不対電子が雰囲気原子で修飾されず、不対電子を有する黒鉛原子同士が結合することで黒鉛が凝集し、滑りやすいベーサル面 [28] による潤滑効果が抑制されたため、効率的に粉碎されたと考えられる。図 4.5(c, f, i)に粉碎した黒鉛粒子の代表的な TEM 像を示す。図 4.5(c)より、粉碎前の黒鉛粒子には薄片状の黒鉛の結晶が観察された。図 4.5(f)は 1 時間粉碎した黒鉛であり、図 4.6(a)に、その制限視野回折像

(selected-area diffraction image)と明視野像(bright-field image)を示す。回折像にはデバイ環上に不規則に回折スポットが認められ、結晶方位の異なる微結晶が混在していること示している。各回折スポットに対応する暗視野像を図 4.6(b, c)に示す。微結晶の大きさは 100 nm 程度であることがわかる。図 4.5(i)に 8h 粉碎した黒鉛粉の TEM 像を示す。薄片状の結晶が 10 nm 程度の黒鉛ナノ結晶による凝集体になっている様子が確認された。

図 4.7(a),(b)に各粉碎時間における、黒鉛の XRD パターンを示す。全ての回折パターンは六方晶系と菱面体晶系の黒鉛に帰属された。グラフェンの層間結合は、面内の結合と比較して弱く、AB AB...型の積層と、ABCABC..型の積層が可能で、それぞれが六方晶と菱面体晶となる [70 – 72]。多くの場合、欠陥を有する黒鉛は、この二つの相を持っており [29, 30]、本実験でも粉碎によって黒鉛に欠陥が導入されて、六方晶と菱面体晶が混在する組織に変化したと考えられる。図 4.7(a)に示すように、 26.56° に六方晶の黒鉛の(002)面、 54.72° に同じく六方晶の(004)面に帰属されるピークが認められ [29, 30]、粉碎時間の増加と共に半値幅が増大した。図 4.7(b)に(a)のパターンの回折強度を 100 倍に拡大したパターンを示す。 42.36° に六方晶の黒鉛の(100)面、 43.40° に菱面体晶の(101)面、 44.56° に六方晶の(101)面、 46.20° に菱面体晶の(012)面、 50.68° に六方晶の(102)面、 54.72° に六方晶の(004)面、 59.96° に六方晶の(103)面、 72.56° に六方晶の(104)面、 77.48° に六方晶の(112)面、 82.56° に六方晶の(015)面、 87.12° に六方晶の(106)面に帰属される [29, 30] ピークが認められた。(002)面のピーク位置は 0 h と 8 h で比較して 26.58° から 26.45° にわずかにシフトした。また、粉碎時間が伸びるにしたがって、(001)面と比較して、その他の面、すなわちエッジ面に帰属されるピークが優先的に消失した。さらに、 44° 付近に帰属不明のブロードなピークが残った。シェラー [31] により結晶子サイズの減少に伴いピーク幅が広がることが知られている。従って、粉碎によって結晶子サイズが減少することが示された。粉碎に伴う 002 面のピークシフトは粉碎によって黒鉛の結晶構造を破壊した場合に生じる [26, 27, 32 – 34]。このような黒鉛の粉碎に伴う XRD パターンの変化は Chen [32] や Huang [35] らによっても報告されている。いずれの報告においても、(001)面と比較して、(101)、(102)、(103)、(104)、(105)のようなエッジ面を含む面は粉碎速度に対してピークの消失が極めて早い。このことはエッジ面が効率的に形成していることを示しており、そのエッジ面は、官能基に末端修飾されていないむき出しの炭素原子が多く存在する。従って、粉碎で得られた黒鉛には、反応性の高い六

員環構造の末端部に不対電子を持った炭素原子が数多く存在していると考えられる。出力の高い粉砕機で粉砕する、もしくは長時間粉砕すると XRD パターンはアモルファス構造を示すようになる [27]。一方、本研究で適用した粉砕力及び粉砕時間の範囲では XRD パターンにピークが残っているため、黒鉛は非晶質化していないと考えられる。42°から 47°にかけての非対称なピークは分離ができず、これはランダムに積層したグラフェンシート(001)面からの回折ピークに帰属される [36]。これらの観察結果から、粉砕された黒鉛粒子は、グラフェンシートが規則的に積層した構造と、ランダムに積層した構造で構成されていると考えられる。

図4.8(a)に粉砕時間に伴う黒鉛のラマンスペクトルを示す。スペクトルは1350 cm^{-1} のGバンド、1580 cm^{-1} のDバンド、1600 cm^{-1} のD'バンドに帰属された。図4.8(b)に反応時間に伴う I_D/I_G および $I_{D'}/I_G$ を示す。両者ともに値が粉砕時間に比例して増大する。Gバンドは六員環構造の E_{2g} モードに帰属され [38]、その積分強度が高いほど002面の面内方向のC-C結合の広がり大きい。従って、粉砕前の黒鉛の炭素原子の六員環構造の広がり、粉砕によって微細化しているが、8 hの粉砕後も六員環構造そのものは維持されていることがわかった。Dバンド、D'バンドについては様々な帰属が提案されているが、面内の置換型の異種原子や、結晶粒界、脂肪族化合物の結合などによる規則性の低い格子と考えられている [39-41]。Gバンドに対するDバンド、D'バンドの比率の高まりから、粉砕に伴って黒鉛の炭素原子の六員環構造に欠陥が生じ、エッジ部が増加するとともに、そこでの異種原子の結合が示唆された。これはSEM/TEM/XRDの観察結果とよく一致している。

4-3-2. 酸化層表面と黒鉛のメカノケミカル反応

図 4.9 に単純に混合した鉄/黒鉛粒子とメカノケミカル反応で複合化した鉄/黒鉛複合粒子のFE-SEM像とFeとCとOの元素マッピング像を示す。図 4.9 (a-1-a-4)の元素マッピング像の比較から、単純混合粉ではFeとCの像が一致しておらず、界面結合が形成されていないことがわかる。一方、図 4.9(b-1-b-4, c-1-c-4, d-1-d-4)に示すように、複合粒子においては、両者が一致しており、酸化層を介して界面結合が形成されていることが示唆された。FeとCに対してOのマッピング像の相関性が低いのは、電子線によるX線の放出範囲(1 μm)に対して、酸化層の厚みが薄い(1 ~ 10 nm)ためと考えられる。

図4.10に単純混合粉とOIP/GP-5-10のSEM-EDX像と、振動試験を施した前後の偏析の状態を示す。図4.10(a-1 - a-4)に示すように、単純混合粉においては、黒鉛は片状のまま存在し、鉄粒子との接合界面を形成していない。一方、複合粒子においては、図4.10(b-1 - b-4)に示すように、黒鉛は微細化して鉄粉表面に付着している。図4.10(c-1, c-2)に示すように単純混合粉は振動試験前後のガラス管中において、一様な暗灰色から、暗灰色の黒鉛層と灰色の鉄粒層に分離し、偏析を生じていることがわかる。一方、図4.10(d-1, d-2)に示すように、OIP/GP-5-10においては、振動試験前後において、一様な暗灰色を示し、偏析が抑制されていることがわかる。このことから、酸化鉄層がバインダとして黒鉛の剥離を有効に防止していることが示された。

図 4.11(a, b)に OIP-5 と黒鉛の複合粒子である OIP/Gp-5-60、OIP/Gp-5-30、OIP/Gp-5-10 の XRD パターンを示す。図 4.11(a)には、 44.58° に α -Fe の(110)面、 65.26° に α -Fe (110)面、 82.28° に α -Fe の(211)面、 99.32° に α -Fe の(110)に帰属される回折ピークが観測された。図 4.11(b)は $20\text{--}30^\circ$ の範囲の回折強度を 100 倍に拡大した回折パターンである。 26.56° に黒鉛の(002)面に帰属されるピークが認められ、そのピーク強度は、酸化された鉄粒子と黒鉛との反応時間が長くなるにつれて減少し、30 分でほぼ消失したがわずかに残った。黒鉛単体を粉砕した場合、(002)面の回折ピーク強度、は 8 時間の粉砕後も 30%程度を維持しているため、この(002)面の急速な回折ピーク強度の減少は、黒鉛と酸化層表面との相互作用を示唆している。酸化鉄と黒鉛がメカノケミカル反応することで、酸化鉄が還元し CO_2 を形成することが報告されている [42]。従って、黒鉛が酸化によって減少する可能性がある。しかし、酸素と反応中の容器内の圧力減少量から、鉄粉に吸収された酸素原子の量を見積もった結果、鉄粉表面の酸素原子の量は 0.8 mg であり、黒鉛の投入量 14 mg と比較して少なく、全ての黒鉛を酸化できない。従って、黒鉛は鉄粒子表面に存在しており、黒鉛の(002)面の回折ピークの減少は、酸化に伴う黒鉛の減少によるものではないことが明らかである。従って、黒鉛の回折ピークの減少は、黒鉛がグラフェン等の他の構造に変化した可能性を示している。

図 4.12(a)に OIP/Gp-5-60、OIP/Gp-5-30、OIP/Gp-5-10 の Fe 2p の XPS スペクトルを示す。四つのピークが認められる。図 4.13 にさらに詳細にピーク分離した結果を示す。Fe 2p のスペクトルは $\text{Fe}^0 2p_{3/2}$ の金属鉄に帰属される 707.1 eV 、 $\text{Fe}^{2+} 2p_{3/2}$ に帰属される $709.4\text{--}710.3$

eV、 $\text{Fe}^{3+} 2p_{3/2}$ に帰属される 710.3–711.4 eV、 $\text{Fe}^0 2p_{1/2}$ の金属鉄に帰属される 720.5 eV、 $\text{Fe}^{2+} 2p_{1/2}$ に帰属される 722.8–723.1 eV、 $\text{Fe}^{3+} 2p_{1/2}$ に帰属される 723.6–724.6 eV の 6 つのピークが認められた。四つのピークに着目すると、707.1 eV 付近の $\text{Fe}^0 2p_{3/2}$ 、すなわち金属鉄に帰属されるピークは、メカノケミカル反応によって、酸化鉄が黒鉛の一部と反応し還元したことを示唆している [42]。四つのエネルギー状態が縮重した $\text{Fe} 2p_{3/2}$ のスペクトル形状はスピン軌道相互作用 [43 – 45] のため $\text{Fe} 2p_{1/2}$ よりもピーク面積が 2 倍になる。測定されたピーク位置は $\text{Fe} 2p_{3/2}$ が 710.6 eV、 $\text{Fe} 2p_{1/2}$ が 724.0 eV であり、これらは Fe_3O_4 相と $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 相のピーク位置の中間に位置し、明らかに FeO 相 [43 – 45] とは異なる。このことから、表面近傍には Fe_3O_4 と $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が存在することが示された。この傾向は OIP と黒鉛との反応前後で変わらなかった。従って、酸化鉄中における、光電子のエスケープレングスである、表面から 1.2 nm [31] の層において、酸化鉄の表面構造は反応後も維持された。一方、708.5 eV 付近に現れる [46, 47] Fe-C のピークは認められなかった。従って、黒鉛と鉄粒子の界面結合は Fe-C 結合ではないことが示唆された。

図 4.12(b)に OIP/Gp-5-60、OIP/Gp-5-30、OIP/Gp-5-10 の $\text{O} 1s$ の XPS スペクトルを示す。全てのスペクトルは、530.0 eV の酸化鉄中の Fe-O 結合 [48 – 57]、530.4 eV の Fe-O-C 結合 [15]、532.0 eV の表面の水酸基に帰属された。このことから、酸化層表面と黒鉛の界面の化学結合状態としては、図 4.12(d)のようなものが考えられる。図 4.14 に酸素および黒鉛と反応前の鉄粒子のスペクトルを示す。反応後と同様に自然酸化によって形成された酸化膜による Fe-O 結合のピークが認められるが、その結合エネルギーは 530.0 eV であり、文献値とよく一致し、 Fe-O-C 結合のピークは認められない。また、図 4.11 で示したように、XRD により、黒鉛と酸化層の相互作用が示唆され、さらに $\text{Fe} 2p$ における XPS スペクトルから、 Fe-C 結合は形成されていないことが示された。従って、黒鉛と酸化層は、酸素原子を介した Fe-O-C 結合によって、界面化学結合を形成していると考えられる。また、この Fe-O-C 結合のピークは反応直後 10 分で生じ、その積分強度の増加は鉄粒子と黒鉛の粉碎時間に対して飽和した。従って、OIP と GP の反応時間は 10 分が最適であると考えられる。

図 4.12 (c)に OIP/Gp-5-60、OIP/Gp-5-30、OIP/Gp-5-10 の $\text{C} 1s$ の XPS スペクトルを示す。全てのスペクトルは、284.8 eV の C-C 結合、286.1 eV の C-O 結合 [58] に帰属された。スペクトルに占めるこれらのピーク強度の割合は、粉碎時間依存性が無く、スペクトル

ル間でほぼ同一だった。C-C 結合は黒鉛の C-C 結合である。酸化鉄の還元反応が生じていることから考えて、C-O は酸化鉄の反応により形成された酸化黒鉛によるものと考えられる。

図 4.15 に OIP/Gp-5-10、OIP/Gp-50-10、OIP/Gp-500-10 の SEM/EDX 像を示す。OIP/GP-500-10 では粉碎前の片状形状を保った黒鉛が存在するのに対し、OIP/GP-5-10、OIP/GP-50-10 では黒鉛が均一に付着している。

図 4.16(a)に OIP/Gp-5-10、OIP/Gp-50-10、OIP/Gp-500-10 の XRD パターンを示す。各回折ピークは、 44.58° の α -Fe の(110)面、 65.26° の α -Fe の(110)面、 82.28° の α -Fe の(211)面、 99.32° の α -Fe の(110)面 [70] に帰属された。また、OIP/Gp-500-10 のパターンには 33.06° の Fe_3O_4 の(104)面、 35.50° の Fe_3O_4 の(110)面、 α - Fe_2O_3 の(311)面に帰属される回折ピークも認められた。図 4.16(b)に(a)の回折強度を 100 倍に拡大したパターンを示す。OIP-5、OIP-50 と比較して、OIP-500 では黒鉛の(002)面のピークはピーク強度は高いが、積分強度には変化が無く、半値幅が小さい。これは、黒鉛と酸化層の相互作用が弱く、反応が進んでいないことを示唆している。

図 4.17 に OIP/Gp-5-10、OIP/Gp-50-10、OIP/Gp-500-10 のラマンスペクトルを示す。全ての試料において、 100 – 1800 cm^{-1} の範囲に Fe_3O_4 、 α - Fe_2O_3 と黒鉛に帰属されるピークが認められた。各ピークの帰属としては、 Fe_3O_4 は D'_{4h} 磁気群に分類され、4つのフォノンラインが観測され、 668 cm^{-1} の A_{1g} モード、 538 cm^{-1} と 193 cm^{-1} の T_{2g} モード、 306 cm^{-1} の E_g モードに帰属される [66]。一方、 α - Fe_2O_3 は D^6_{3d} 空間群に属し、7つのフォノンラインが観測され [67, 68]、 225 cm^{-1} と 498 cm^{-1} の A_{1g} モード、 247 、 293 、 299 、 412 、 613 cm^{-1} の E_g モードに帰属される [66]。さらに、 1320 cm^{-1} のピークは α - Fe_2O_3 のマグノンの相互作用によるピークである [66–68]。 Fe_3O_4 と α - Fe_2O_3 のピーク強度の比率としては OIP-0.08 において Fe_3O_4 の比率が高く、酸素との反応時間が長くなるにしたがって α - Fe_2O_3 の割合が増加する。これらの傾向は、OIP とメタンとの反応前後で変わらなかった。また、 1580 cm^{-1} に黒鉛の六員環の息継ぎ振動に帰属される G バンド、 1350 cm^{-1} に黒鉛の欠陥に帰属される D バンドが認められた。従って、OIP との反応後も黒鉛の六員環構造は維持されていることが示された。

図 4.18(a)に OIP/Gp-5-10、OIP/Gp-50-10、OIP/Gp-500-10 の Fe 2p の XPS スペクトル

を示す。四つの主ピークの位置は OIP/Gp-5-10 と同一であり、鉄と黒鉛の界面において、鉄イオン周辺の電子状態に違いは無いことが示された。

図 4.18(b)に OIP/Gp-5-10、OIP/Gp-50-10、OIP/Gp-500-10 の O 1s の XPS スペクトルを示す。全てのスペクトルは、530.0 eV の酸化鉄中の Fe-O 結合 [48 – 57]、530.4 eV の Fe-O-C 結合 [15]、532.0 eV の表面の水酸基、533.2 eV の吸着した水蒸気に帰属された。水酸基、水蒸気のピークは、試料間で差異が認められなかったが、Fe-O-C 結合の積分強度は酸素の反応時間が長い鉄粒子ほど低くなった。

図 4.18(c)に OIP/Gp-5-10、OIP/Gp-50-10、OIP/Gp-500-10 の C 1s の XPS スペクトルを示す。全てのスペクトルは、284.8 eV の C-C 結合、286.1 eV の C-O 結合 [58] に帰属された。スペクトルに占めるこれらのピーク強度の割合は、粉碎時間依存性が無く、スペクトル間でほぼ同一だった。C-C 結合は黒鉛の C-C 結合である。酸化鉄の還元反応が生じていることから考えて、C-O は酸化鉄の反応により形成された酸化黒鉛によるものと考えられる。

図 4.18(d)に各試料における、Fe-O-C 結合のピークの積分強度比と、不対電子量の関係を示す。Fe-O-C 結合のピークの積分強度比は、Fe-O、Fe-O-C、水酸基(OH)の積分強度の合計に対して算出した。Fe-O-C のピーク強度比は、不対電子量が多いほど増加した。第三章で示したように、酸化層中の不対電子が多いほど、酸化層中の酸素原子の相互作用によって、炭化水素の C-H 結合は多く切断されると考えられた。以上より、黒鉛と酸化層における化学結合の形成機構としては、不対電子を有する酸素原子が、黒鉛の末端を修飾する炭化水素化合物の水素原子を引き抜き、黒鉛に結合相手を失った炭素原子を形成し、この炭素原子と酸素原子が結合して、Fe-O-C 結合を形成し、接合界面が形成されたと考えられる。

図 4.19(a)に XPS における Fe-O-C 結合に帰属されるピークの積分強度比と、図 4.16 で示した XRD パターンにおける黒鉛の(002)面の回折ピーク強度と積分強度の関係を示す。Fe-O-C 結合が少ないほど、ピーク強度は増加する一方で、積分強度には有意差が無かった。これは、Fe-O-C 結合の少ない OIP/GP-500-10 においては、図 4.19(b)に示すように接合界面における結合点が少なく、黒鉛と酸化層との相互作用が少ないため、黒鉛の結晶構造が影響を受けないのに対し、Fe-O-C 結合の多い OIP/GP-5-10 においては、図 4.19(c)に示すよう

に、界面における結合点が多く、相互作用によって黒鉛の結晶構造が影響を受けて、(002)面の層間距離等が変化した可能性が考えられるが、酸化層表面における黒鉛の形態は今後詳細に解明する必要がある。

4-3-3. DV-X α 法による界面反応メカニズムの解明

図4.20にベンゼン(C₆H₆)および、水素原子の解離したベンゼン(C₆H₅)が、Fe₃O₄および α -Fe₂O₃に接近した際のBOPの変化を示す。ベンゼンがFe₃O₄の酸素原子に接近する場合、O-H間距離が0.150 nm以上では分子軌道の相互作用が無く、BOPはほぼ0を示す。O-H間距離が小さくなるに従ってBOPが上昇し吸着を示す。同時に黒鉛の末端を修飾している水素原子とベンゼンの炭素原子間のBOPはO-H間距離0.055 nmにおいて負の値となり、解離を示す。水素原子の解離したベンゼンが酸素原子に接近すると、C-O間距離0.075 nmを閾値としてそれより遠くでは吸着を示し、近くでは脱離を示す。ベンゼンが α -Fe₂O₃の酸素原子に接近する場合、O-H間距離が0.200 nm以上では分子軌道の相互作用が無く、BOPはほぼ0を示す。O-H間距離が小さくなるに従ってBOPが上昇し吸着を示す。同時に先端の水素原子とメタンの炭素原子間の結合はO-H間距離が0.057 nmにおいてはBOPが負の値となり、解離を示す。水素原子が一つ解離したベンゼンが酸素原子に接近すると、C-O間距離0.055 nmを閾値としてそれより遠くでは吸着を示し、近くでは脱離を示した。

酸素原子による炭化水素からの水素引き抜きは実験的に理論的にも報告されている [22, 23]。黒鉛のような巨大分子であってもベンゼンもその六員環構造の末端の電子構造は類似しているため [65]、本計算結果は、黒鉛にも適用可能と考えられる。従って、本計算結果は酸素原子による黒鉛のエッジ面を修飾している水素原子の引き抜きを示唆していると考えられる。すなわち、この計算結果は、XPS による実験結果から見出された、黒鉛と表面酸化層による Fe-O-C 結合の形成を支持している。

4-3-4. 界面接合強度の評価

図4.21に、超音波試験前後のOIP-5-10、OIP-50-10、OIP-500-10と従来型の有機バイндаを用いた偏析防止粉における、黒鉛の付着量を示す。本研究で得られた黒鉛/鉄複合粒子のいずれにおいても、従来型の偏析防止粉と比較して、黒鉛の減少量が少なく、黒鉛と鉄

粒子の間に強固な接合界面が形成されていることが示された。中でも、OIP-5-10においては、超音波処理後の黒鉛の減少量は、従来型の偏析防止粉と比較して1/8まで減少した。一方、OIP-50-10、OIP-500-10と、酸化層中の不対電子の少ない試料ほど、黒鉛の脱落量は増加した。不対電子の量に対する黒鉛脱落量の傾向は、Fe-O-C結合量と一致する。従って、メカノケミカル反応によって形成されたFe-O-C結合が、効果的に鉄と黒鉛の接合界面の形成に寄与していると考えられた。

4-4. 結言

本章では、メカノケミカル処理によって形成・制御された黒鉛と、鉄粒子表面の酸化層の構造を規定し、その機能を解明し、さらに黒鉛と鉄粒子の化学界面結合を形成して、その結合状態を実験的、理論的に解明することに成功した。黒鉛は Ar 雰囲気下の粉砕によってサイズが数 10 nm のナノ粒子となった。XRD 分析の結果、粒子の微細化に伴う新生面の反応性の高い黒鉛のために、黒鉛粒子は凝集し、ベーサル面でのすべりが生じず、効率よく粉砕が進んだ。粉砕で形成される新生面はエッジ面が優先的に生成された。黒鉛と酸化層を有する鉄粒子を反応させたところ、酸化層と黒鉛は相互作用し、その界面に Fe-O-C 結合を形成することを実験的に明らかにし、DV-X α 分子軌道計算法は、その結果をよく支持した。その機構としては、不対電子を有する酸素原子が、黒鉛のエッジ面を修飾している炭化水素の水素原子を効率的に引き抜き、黒鉛のエッジ面に活性な炭素原子を形成し、Fe-O-C 結合を形成するものと考えられた。Fe-O-C 結合は、黒鉛と鉄粒子の間に強固な接合界面を形成し、従来型の有機バインダを用いた偏析防止粉と比較して、黒鉛の脱落量が 1/8 まで低減された。本研究で得られた知見は、炭素系材料と金属を用いた界面機能型新物質創成の鍵になることが期待される。

4-5. 参考文献

- [1] David, V. P.; Host, J. J.; Teng, M. H.; Hwang, B. E. J.; Johnson, D. L.; Mason, T. O.; Weertman, J. *R. Nature*, **1994**, 374, 602.
- [2] Dong, X. L.; Zhang, Z. D.; Jin, S. R.; Kim, B. K. *J. Appl. Phys.* **1999**, 86, 6701–6705.
- [3] Wei, X. W.; Zhu, G. X.; Xia, C. J.; Ye, Y. *Nanotechnology* **2006**, 17, 4307–4311.

- [4] Raj, K.; Moskowitz, R. J. *Magn. Magn. Mater.* **1990**, *85*, 235–245.
- [5] Sharrock, M. P. *IEEE Trans. Magn.* **1989**, *Mag 25*, 4374–4389.
- [6] McHenry, M. E.; Majetich, S. A.; Artman, J. O.; Degraef, M.; Staley, S. W. *Phys. Rev. B* **1994**, *49*, 11358–11363.
- [7] Rossier, M.; Koehler, F. M.; Athanassiou, E. K.; Grass, R. N.; Aeschlimann, B.; Günther, D.; Stark, W. J. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 8239–8243.
- [8] Narayanasamy, R.; Anandakrishnan, V.; Pandey, K. S. *Mater. Sci. Eng. A* **2008**, *494*, 337–342.
- [9] Jang, G. B.; Hur, M. D.; Kang, S. S. *J. Mater. Process Technol.* **2000**, *100*, 110–115.
- [10] Guo, Y.; Wu, C. Y.; Thornton, C. *Chem. Eng. Sci.* **2011**, *66*, 661–673.
- [11] Iwatsu, O.; Yoshinaga, H.; Koyama, T.; Hara, K. *Metal Powder Report* **1991**, *46*, 34–36.
- [12] Wert, C. A. *Trans. AIME* **1950**, *188*, 1242–1244.
- [13] Bolger, J. C. *Acid-base interactions between oxide surface and polar organic compounds*, Plenum Press: New York. 1983, 3–18.
- [14] Umemoto, M.; Liu, Z. G.; Masuyama, K.; Hao, X. J.; Tsuchiya, K. *Scripta. Mater.* **2001**, *44*, 1741–1745.
- [15] Zhou, J.; Song, H.; Ma, L.; Chen, X. *RSC Adv.* **2011**, *1*, 782–791.
- [16] Ferrari, A. C.; Robertson, J. *J. Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A* **2004**, *362*, 2477–2512.
- [17] Ferrari, A. C. *Solid state commun.* **2007**, *143*, 47–57.
- [18] Kobayashi, Y.; Fukui, K.; Enoki, T.; Kusakabe, K. *Phys. Rev. B* **2006**, *73*, 125415-1–125415-8.
- [19] Nakadaira, M.; Saito, R.; Kimura, T. *J. Mater. Res.* **1996**, *12*, 1367–1375.
- [20] Saito, R.; Yagi, M.; Kimura, T.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S. *J. Phys. Chem. Solids* **1999**, *60*, 715–721.
- [21] Endo, M.; Nishimura, K.; Takahashi, T.; Takeuchi, K.; Dresselhaus, M. S. *J. Phys. Chem. Solids* **1996**, *57*, 725–728.
- [22] Weiss, W.; Zcherpel, D.; Schlögl, R. *Catal. Lett.* **1998**, *52*, 215–220.
- [23] Siegbahn, P. E. M.; Crabtree, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3103–3113.
- [24] Moulder, J. F.; Stickle, W. F.; Sobol, P. E.; Bomben, K. D. *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*, Perkin-Elmer Co: 1992.
- [25] Shirley, D. A. *Phys. Rev. B* **1972**, *5*, 4709–4714.
- [26] Ong, T. S.; Yang, H. *Carbon*, **2000**, *38*, 2077–2085.
- [27] Francke, M.; Hermann, H.; Wenzel, R.; Seifert, G.; Wetzig, K. *Carbon*, **2005**, *43*, 1204–1212.
- [28] Yen, B. K.; Schwickert, B.E.; Toney, M. F. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84*, 4702–4704.

- [29] Lipson, H.; Stokes, A. R. *Proc. Phys. Soc. London, Sect. A* **1942**, *181*, 101–105.
- [30] Zhao, Y. X.; Spain, I. L. *Phys. Rev. B* **1989**, *40*, 993–994.
- [31] Scherrer, P. *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen* **1918**, *26*, 98–100.
- [32] Chen, X. H.; Yang, H. S.; Wu, G. T.; Wang, M.; Deng, F. M. *J. Cryst. Growth* **2000**, *218*, 57–61.
- [33] Wakayama, H.; Mizuno, J.; Fukushima, Y.; Nagano, K.; Fukunaga, T.; Mizutani, U. *Carbon* **1999**, *37*, 947–952.
- [34] Orimo, S.; Majer, G.; Fukunaga, T.; Zuttel, A.; Schlappbach, L.; Fujii, H. *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *75*, 3093–3095.
- [35] Huang, J. Y. *Acta. Mater.* **1999**, *47*, 1801–1808.
- [36] Houska, C. R.; Warren B. E. *J. Appl. Phys.* **1954**, *25*, 1503–1509.
- [37] Biscoe, J.; Warren, B. E. *J. Appl. Phys.* **1942**, *13*, 364–370.
- [38] Zhang, G.; Sun, Shuhui, S.; Yang, D.; Dodelet, J. P.; Sacher, E. *Carbon* **2008**, *46*, 196–205.
- [39] Chollon G, Takahashi J. *Compos. Part A* **1999**, *30*, 507–513.
- [40] Murphy, H.; Papakonstantinou, P. T.; Okapalugo, T. I. T. *J. Vac. Sci. Technol. B* **2006**, *24*, 715–720.
- [41] Endo, M.; Kim, C.; Karaki, T.; Tamaki, T.; Nishinura, Y.; *Phys. Rev. B* **1998**, *58*, 8991–8996.
- [42] Tokumitsu, K. *Solid State Ionics*, **1997**, *101*, 25–31.
- [43] Kuivila, C. S.; Butt, J. B.; Stair, P. C. *Appl. Surf. Sci.* **1988**, *32*, 99–121.
- [44] Grosvenor, A. P.; Kobe, B. A.; Biesinger, M. C.; McIntyre, N. S. *Surf. Interface Anal.* **2004**, *36*, 1564–1574.
- [45] Yamashita, T.; Hayes, P. *Appl. Surf. Sci.* **2008**, *254*, 2441–2449.
- [46] H. Li, T. Xu, C. Wang, J. Chen, H. Zhou and H. Liu, *Tribol. Lett.*, **2005**, *19*, 231.
- [47] A. Adenier, M.-C. Bernard, M. M. Chehimi, E. Cabet-Deliry, B. Desbat, O. Fagebaume, J. Pinson and F. Podvorica, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 4541.
- [48] Allen, G. C.; Curtis, M. T.; Hooper, A. J.; Tucker, P. M. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1974**, *14*, 1525–1530.
- [49] Hirokawa, K.; Oku, M. *Talanta* **1979**, *26*, 855–859.
- [50] Ertl, G.; Wandelt, K. *Surf. Sci.* **1975**, *50*, 479–492.
- [51] Rao, C. N. R.; Sarma, D. D.; Vasudevan, S.; Hegde, M. S. *Proc. Roy. Soc. Lond. A* **1979**, *367*, 239–252.
- [52] Hirokawa, K.; Oku, M. *J. Electron Spectrosc. Related Phenom.* **1976**, *8*, 475–481.
- [53] Wandelt, K. *Surface Sci. Rept.* **1982**, *2*, 1–121.

- [54] Allen, G.C.; Tucker, P. M.; Wild, R. K. *Phil. Mag. B* **1982**, *46*, 411–421.
- [55] Vasudevan, S.; Hegde, M. S., Rao, C. N. R. *J. Solid State Chem.* **1979**, *29*, 253–257.
- [56] Brundle, C. R.; Chuang, T. J.; Wandelt, K. *Surface Sci.* **1977**, *68*, 459–468.
- [57] McIntyre, N. S.; Zetaruk, D. G. *Anal. Chem.* **1977**, *49*, 1521–1529.
- [58] Bagri, A.; Mattevi, C.; Acik, M.; Chabal, Y. J., Chhowalla, M.; Shenoy, V. B. *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 581–587.
- [59] Chen, X. H.; Yang, H. S.; Wu, G. T.; Wang, M.; Deng, F. M.; Zhang, X. B.; Peng, J. C.; Li, W. *J. Cryst. Growth* **2000**, *218*, 57–61.
- [60] Vives, S.; Gaffet, E.; Meunier, C. *Mater. Sci. Eng. A* **2004**, *366*, 229–238.
- [61] Yamashita, T.; Hayes, P. *Appl. Surf. Sci.* **2008**, *254*, 2441–2449.
- [62] Boehm, H. P. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *5*, 533–544.
- [63] Boehm, H. P. *Carbon*, **1994**, *5*, 759–769.
- [64] Liu, L.; Quezada, B.R.; Stair, P.C. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 17105–17111.
- [65] Yamamoto, K.; Fukushima, M.; Osaka, T.; Oshima, C. 1992, *45*, 11358–11361.
- [66] De Faria, D. L. A.; Vanâncio Silva, S.; De Oliveira, M. T. *J. Raman Spectrosc.* **1997**, *28*, 873–878.
- [67] Porto, S. P. S.; Krishnan, R. S. *J. Chem. Phys.* **1967**, *47*, 1009–1012.
- [68] Bhagavantam, S.; Venkatarayudu, T. *Proc. Indian Acad. Sci. Sect. A* **1939**, *10*, 224–228.
- [69] Yamamoto, Y.; Fukushima, M.; Osaka, T.; *Phys. Chem. B* 1992, *45*, 11358–11361.
- [70] Hull, A. W. A New Method of X-ray Crystal Analysis. *Phys. Rev.* **1917**, *10*, 661–696.
- [71] Bernal, J. D. The Structure of Graphite. *Proc. Phys. Soc. London, Sect. A* **1924**, *106*, 749–773.
- [72] Hassel, O.; Mark, H. Über die Kristallstruktur des Graphits. *Z. Phys.* **1924**, *25*, 317–337.

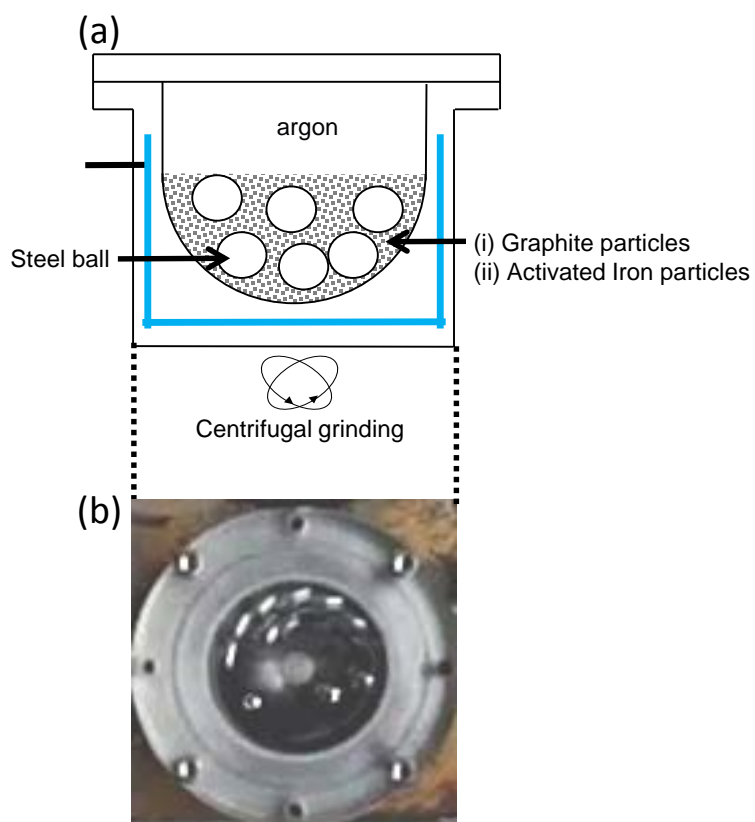


Figure 4.1 (a) Set-up for the mechanochemical reaction to prepare OIPs, and (b) the photograph of the equipment top view during the milling. For preparing the activated Gp particles and composites, the same equipment was also used under argon atmosphere.

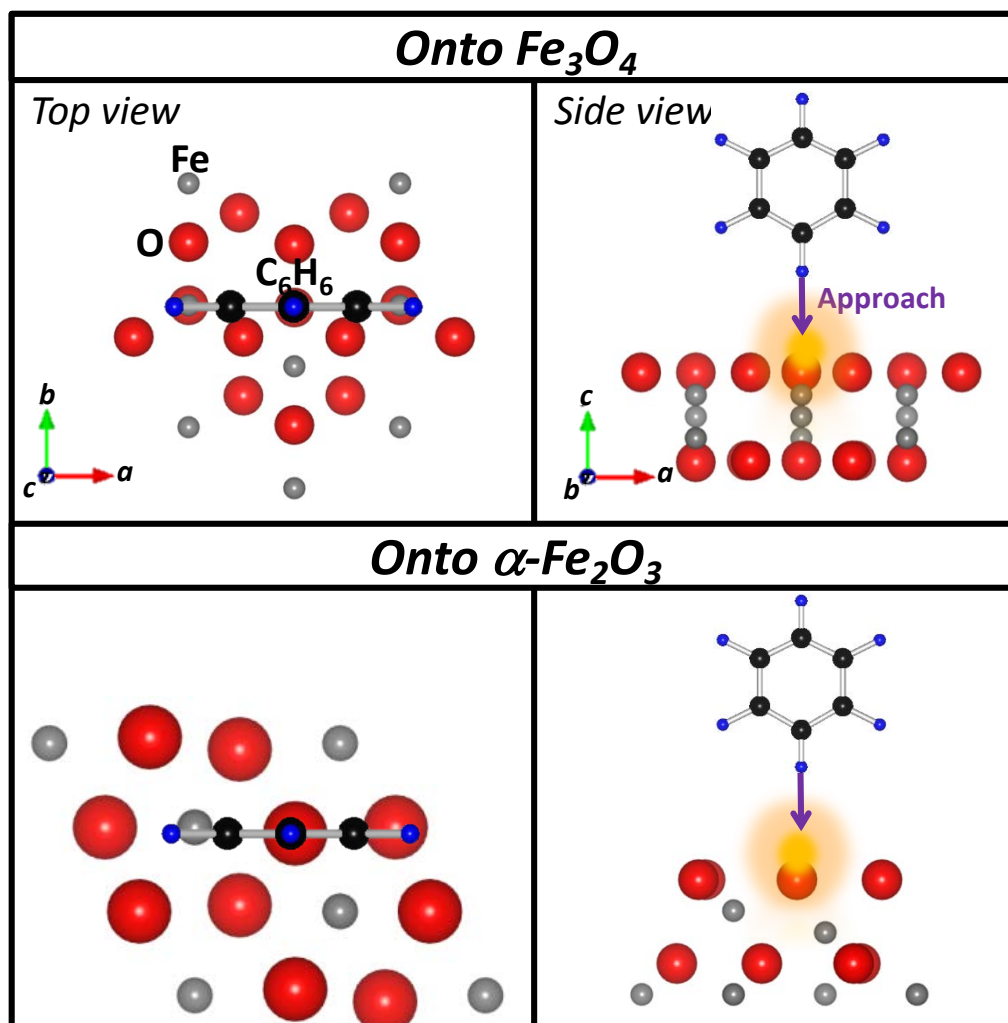


Figure 4.2 Interfacial approaching models of C_6H_6 as the Gp end cluster model onto the Fe_3O_4 and ordered $\alpha\text{-}Fe_2O_3$ lattice cluster surfaces.

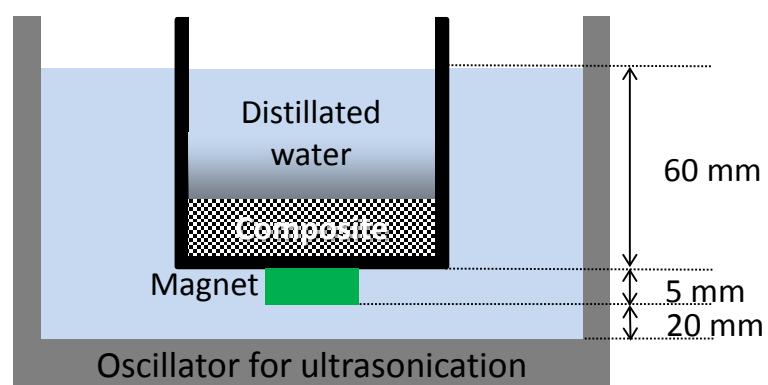


Figure 4.3 Scheme of the experimental equipment for the adhesive strength evaluation of the OIP/Gp composites by the ultrasonication at the condition of 200 W and 38 kHz.

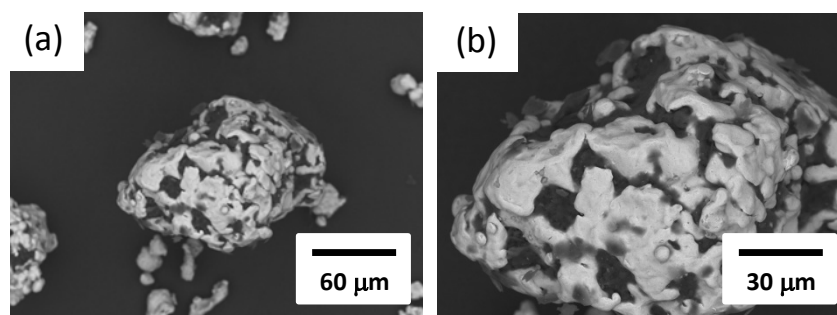


Figure 4.4 SEM images of the commercially-available iron/GP composites through the interfacial organic binding layer ((a): 80×, (b): 160×)..

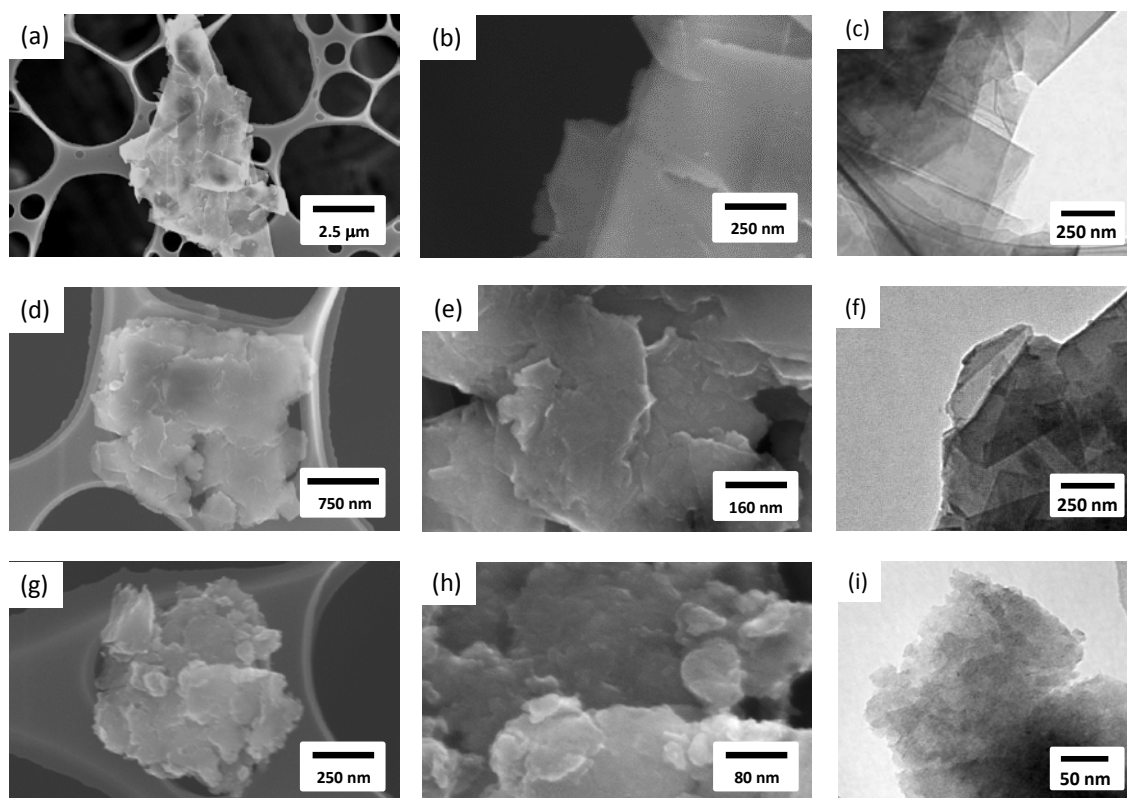


Figure 4.5 Representative (a, b, d, e, g, h) FE-SEM and (c, f, i) TEM images of the Gp particles milled at the time of (a–c) 0 h, (d–f) 1 h and (g–i) 8 h (magnification: a $\times 8$ k, b $\times 50$ k, c $\times 50$ k, d $\times 30$ k, e $\times 120$ k, f $\times 50$ k, g $\times 60$ k, h $\times 200$ k, i $\times 250$ k).

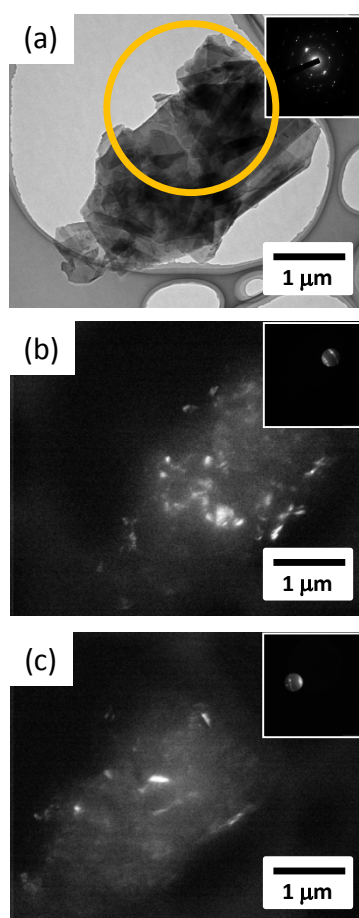


Figure 4.6 (a) Bright-field image with SADP and (b, c) dark-field images of the Gp particles milled at the time of 1 h.

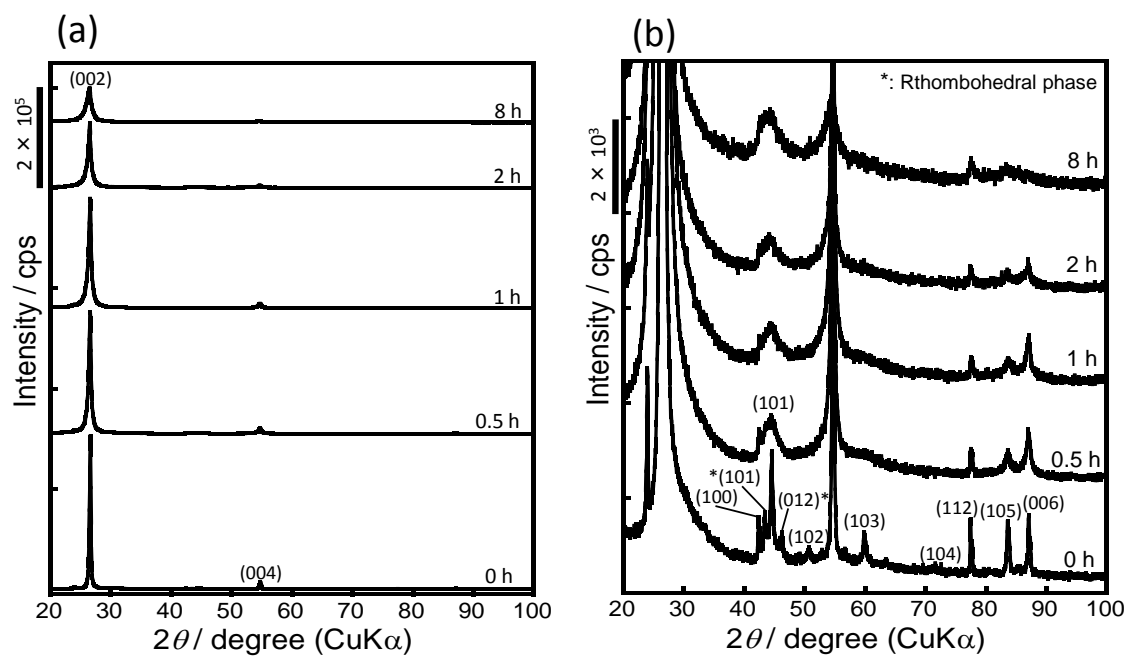


Figure 4.7. XRD patterns of the Gp particles milled at the time of 0 h, 0.5 h, 1 h, 2 h and 8 h. (b) is magnified by 100 times from (a).

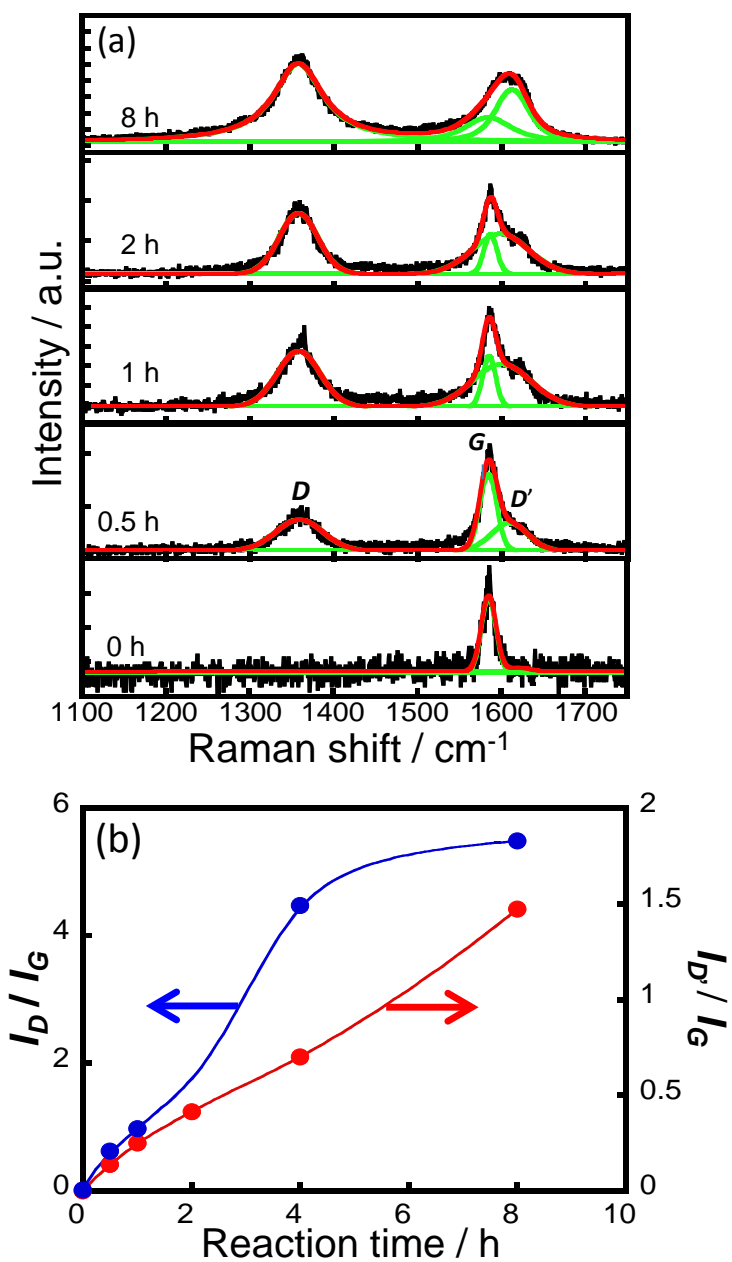


Figure 4.8 (a) Raman spectra of the Gp particles milled at the time of 0 h, 0.5 h, 1 h, 2 h and 8 h, and (b) the changes in the structural order parameters of I_D/I_G and $I_{D'}/I_G$ with the reaction time.

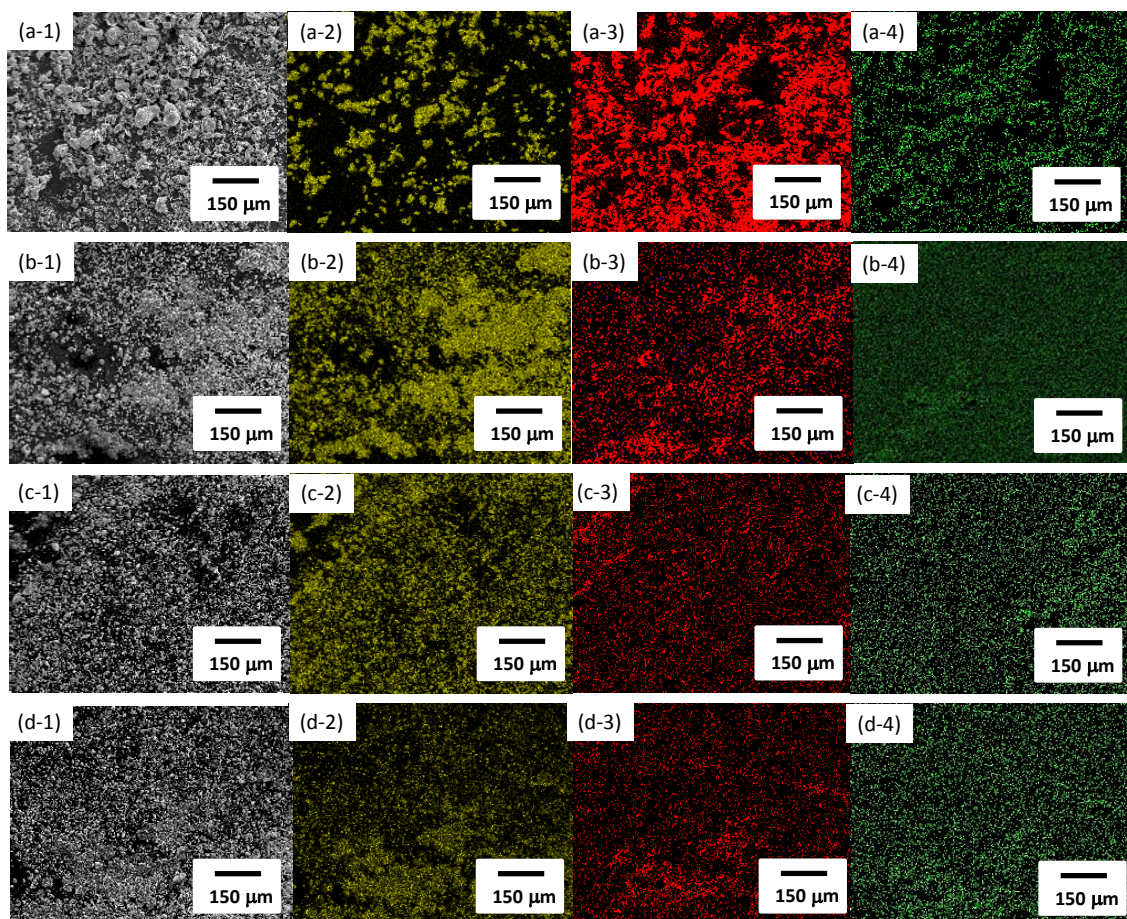


Figure 4.9 (a-1, b-1, c-1, d-1) FE-SEM and (a-2, 3 and 4, b-2, 3 and 4, c-2, 3 and 4, d-2, 3 and 4) EDX-mapping images by (a-2, b-2, c-2, d-2) Fe and (a-3, b-3, c-3, d-3) C and (a-4, b-4, c-4, d-4) atom elements for the (a) iron/Gp simply-mixed particles and (b) OIP/GP-5-10, (c) OIP/GP-50-10 and (d) OIP/GP-500-10 composites.

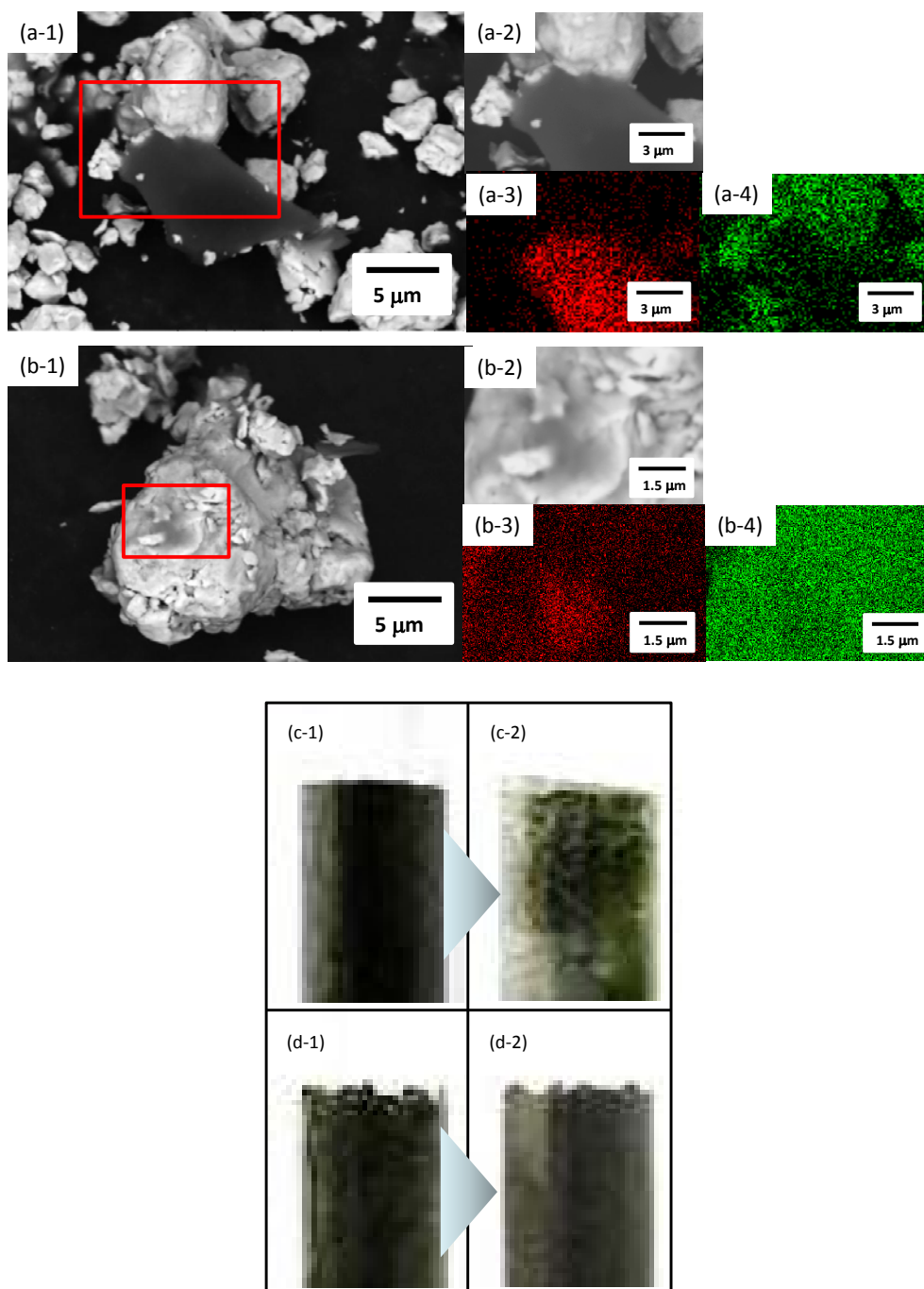


Figure 4.10 Representative (a-1 and 2, b-1 and 2) FE-SEM and (a-3 and 4, b-3 and 4) EDX-mapping images by (a-3, b-3) Fe and (a-4, b-4) C elements of the (a) iron/Gp simply-mixed particles and the (b) OIP/GP-5-10 composites at the composite reaction time of 10 min, and the photographs of (c-1 and 2) of the iron/Gp simply-mixed particles and (d-1 and 2) OIP/GP-5 composites (c-1 and d-1) before and (c-2 and d-2) after the tapping oscillation at the frequency of 60 Hz for 30 min.

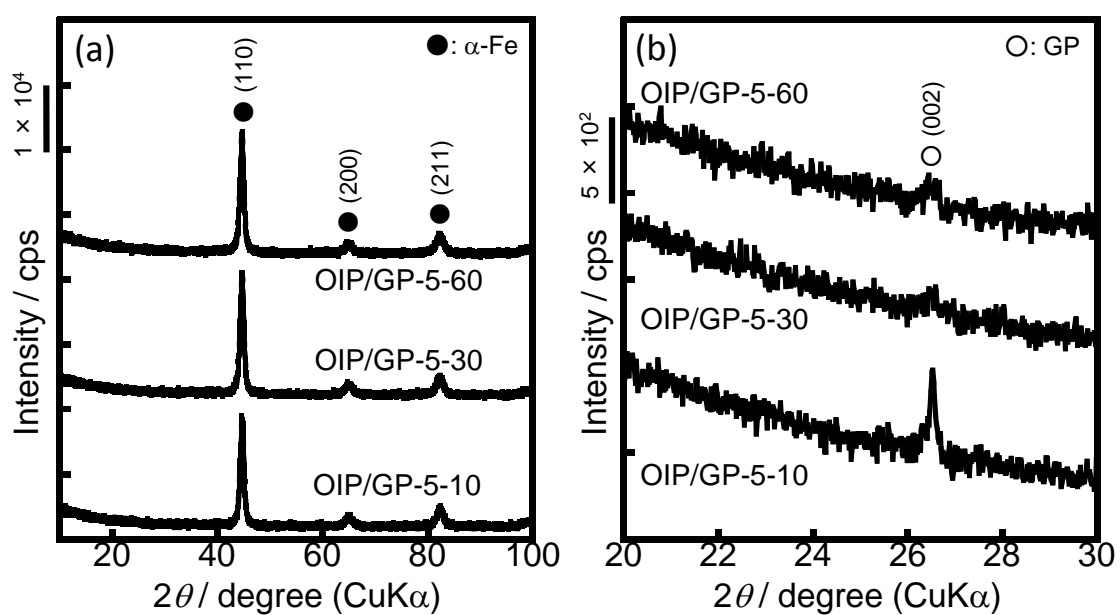


Figure 4.11 XRD patterns of the most-active OIP/GP-0.08 composites at the different reaction times (10 min: OIP/GP-5-10, 30 min: OIP/GP-5-30, 60 min: OIP/GP-5-60). Figure 5 (b) is the magnified patterns in the range between 20–30 degrees

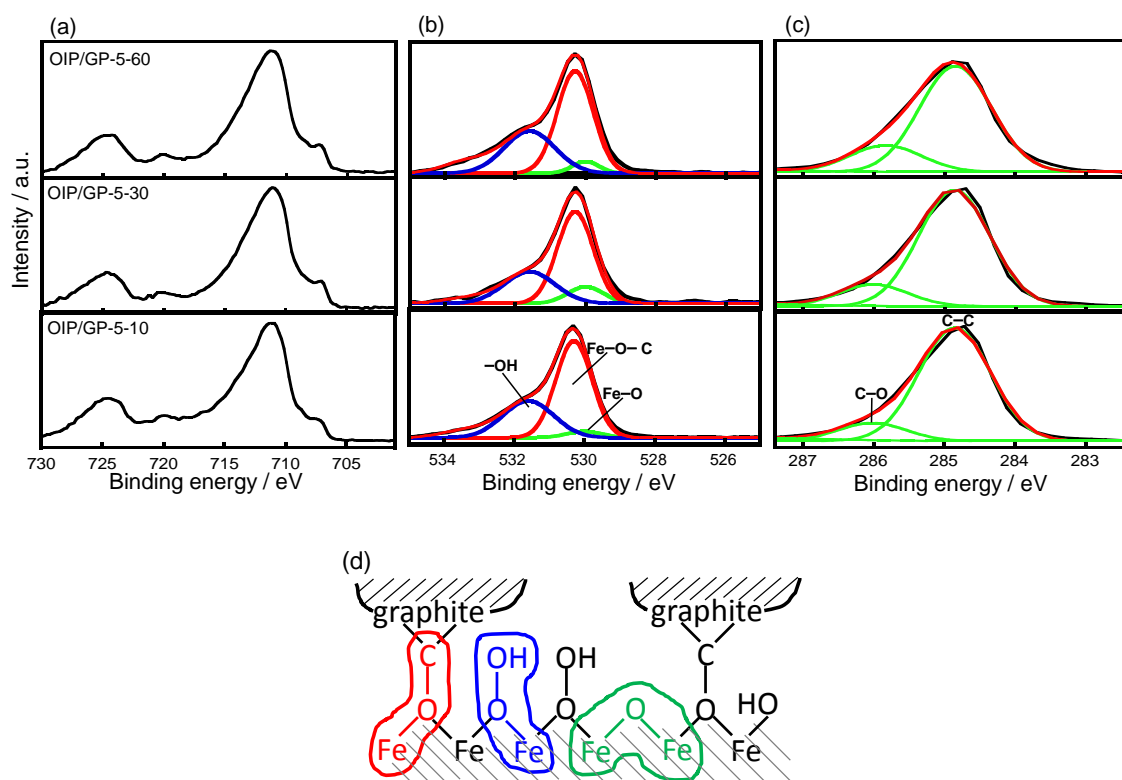


Figure 4.12 (a) Fe 2p, (b) O 1s and (c) C 1s XPS spectra of the OIP-0.08/GP composites that reacted at the different times and (d) Schematic illustration of oxide/graphite interface.

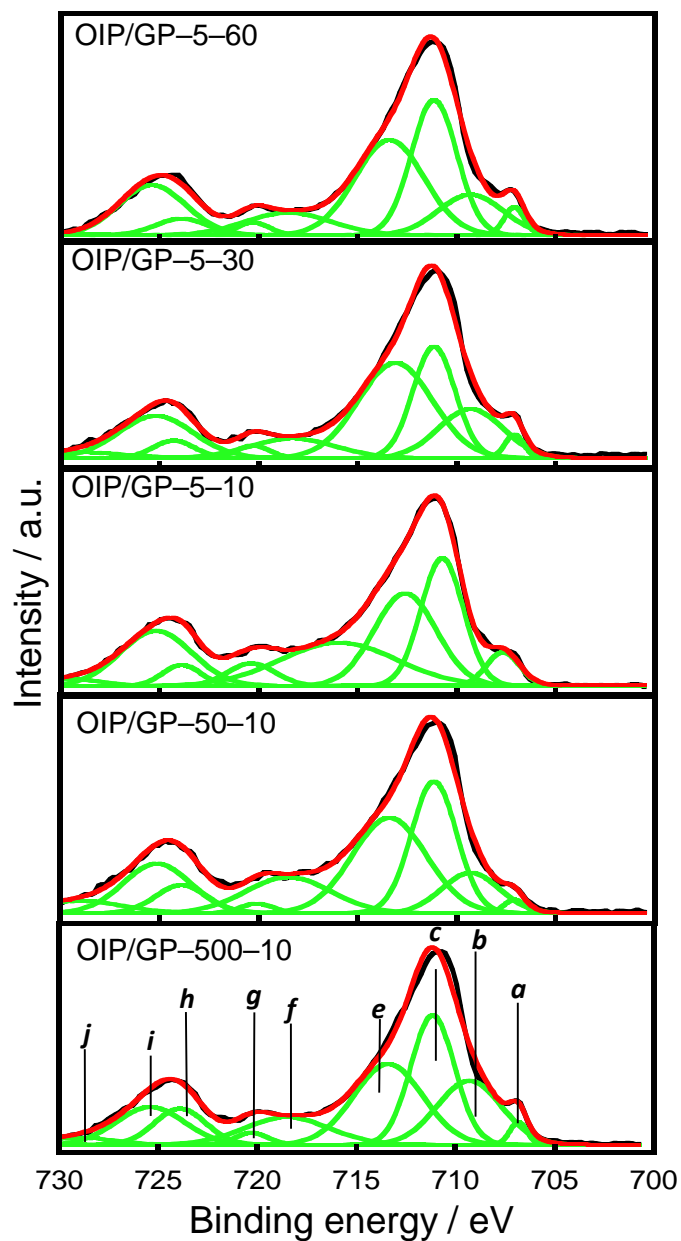


Figure 4.13 Deconvolution results of XPS spectra from Fe 2p of the OIP/GP composite, which were adequately separated into ten peaks (*a*: In $3p_{1/2}$, *b*: $\text{Fe}^0 2p_{3/2}$, *c*: $\text{Fe}^{2+} 2p_{3/2}$ (Fe_3O_4), *d*: $\text{Fe}^{3+} 2p_{3/2}$ (a- Fe_2O_3), *e*: Sat. $\text{Fe}^{2+} 2p_{3/2}$ (Fe_3O_4), *f*: Sat. $\text{Fe}^{3+} 2p_{3/2}$ (a- Fe_2O_3), *g*: $\text{Fe}^0 2p_{1/2}$, *h*: $\text{Fe}^{2+} 2p_{1/2}$ (Fe_3O_4), *i*: $\text{Fe}^{3+} 2p_{1/2}$ (a- Fe_2O_3), *j*: Sat. $\text{Fe}^{2+} 2p_{1/2}$ (Fe_3O_4)).

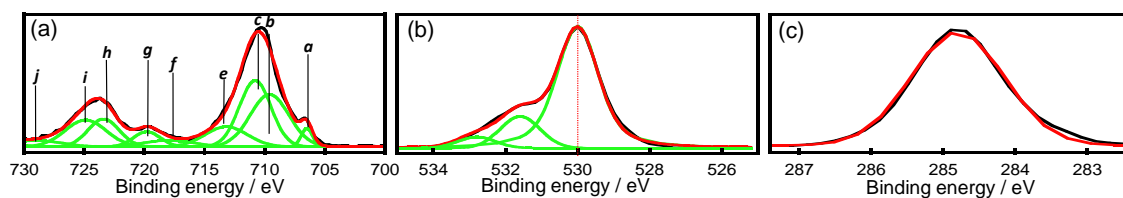


Figure 4.14 (a) Fe 2*p*, (b) O 1*s* and (c) C 1*s* XPS spectra of the bare iron particles without the oxidation and GP composite treatment. The Fe 2*p* spectra was adequately separated into ten peaks (*a*: In 3*p*_{1/2}, *b*: Fe⁰ 2*p*_{3/2}, *c*: Fe²⁺ 2*p*_{3/2} (Fe₃O₄), *d*: Fe³⁺ 2*p*_{3/2} (a-Fe₂O₃), *e*: Sat. Fe²⁺ 2*p*_{3/2} (Fe₃O₄), *f*: Sat. Fe³⁺ 2*p*_{3/2} (a-Fe₂O₃), *g*: Fe⁰ 2*p*_{1/2}, *h*: Fe²⁺ 2*p*_{1/2} (Fe₃O₄), *i*: Fe³⁺ 2*p*_{1/2} (a-Fe₂O₃), *j*: Sat. Fe²⁺ 2*p*_{1/2} (Fe₃O₄)).

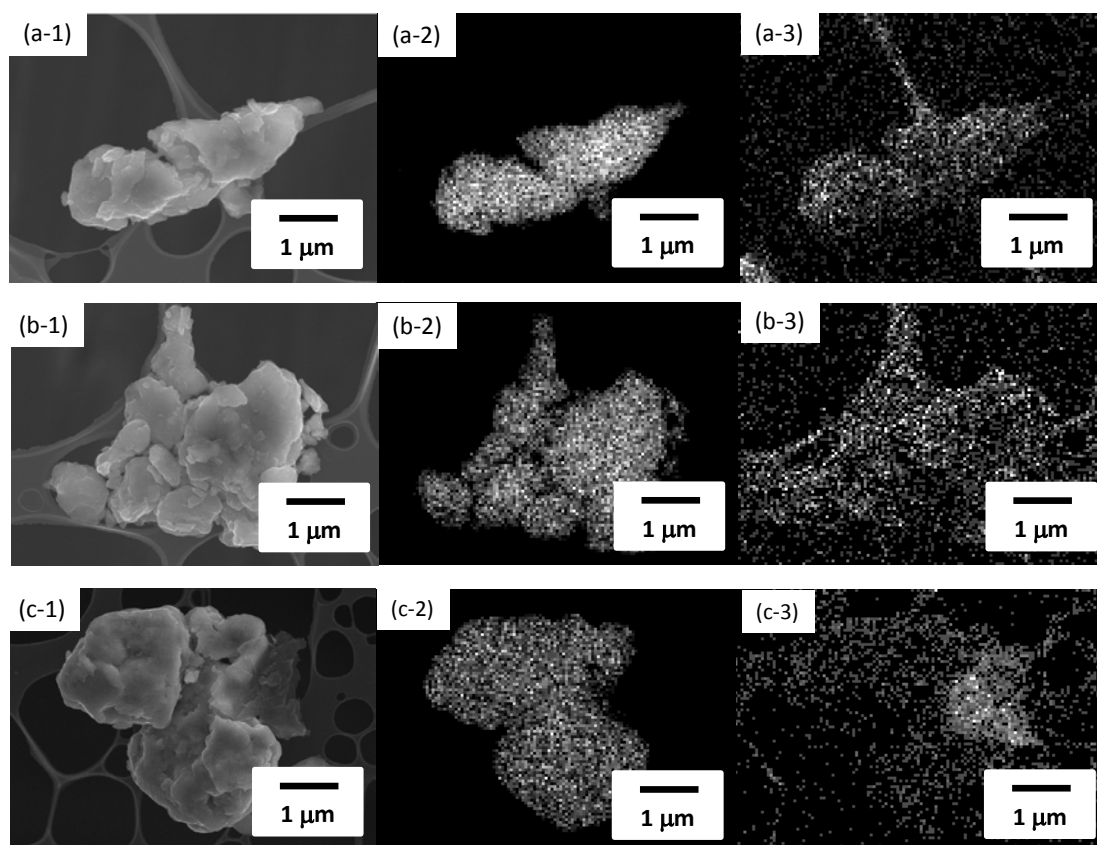


Figure 4.15 Representative (a-1, b-1, c-1) FE-SEM and EDX-mapping by (a-2, b-2, c-2) Fe and (a-3, b-3, c-3) C elements images of the OIP/Gp composites ((a) OIP/GP-5-10, (b) OIP/GP-50-10 and (c) OIP/GP-500-10) after subsequent ultrasonication.

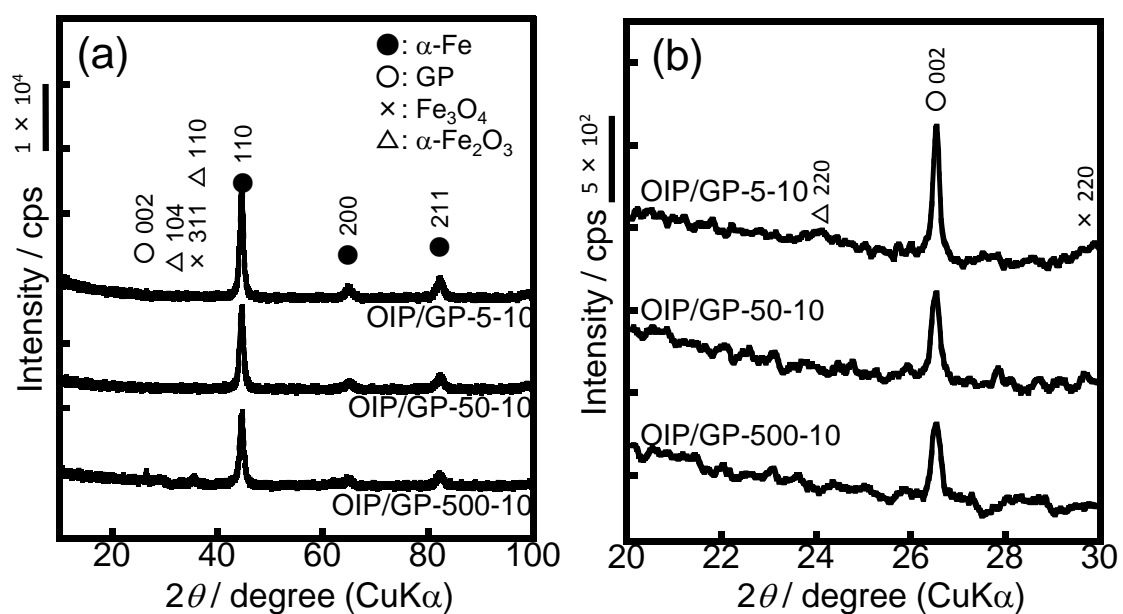


Figure 4.16 XRD patterns of the OIP/Gp composites (OIP/GP–5–10, OIP/GP–50–10 and OIP/GP–500–10) after the composite reaction for 10 min and subsequent ultrasonication. (b) is the magnified patterns in the range between 20–30 degrees of (a).

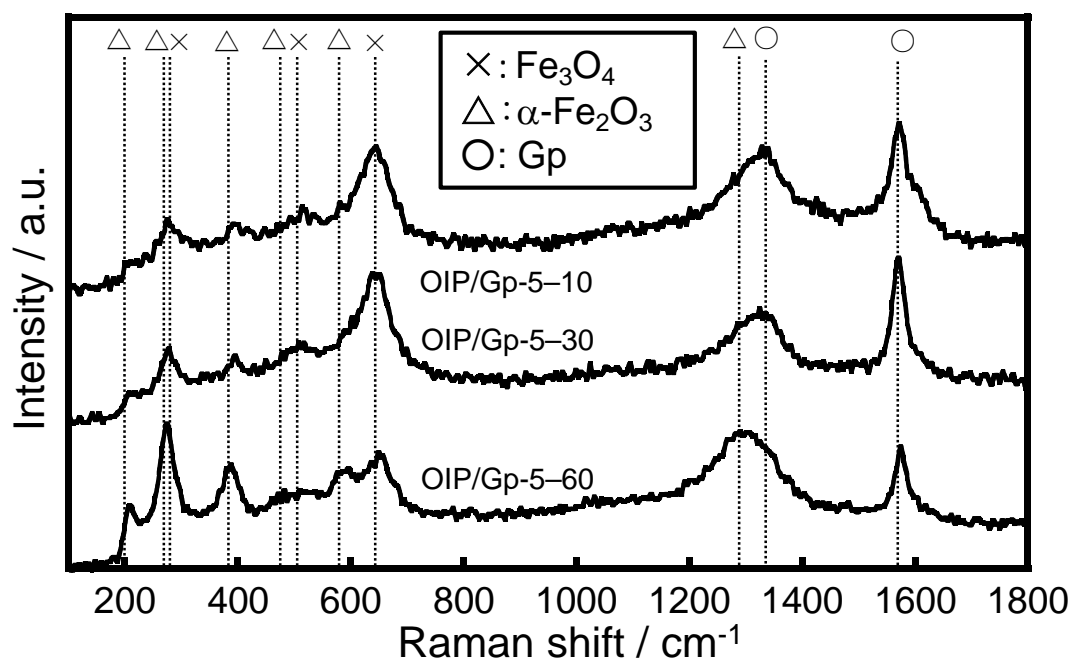


Figure 4.17 Raman spectra of the OIP/Gp composites (OIP-0.08/Gp, OIP-0.8/Gp and OIP-8.0/Gp) after the composite reaction for 10 min.

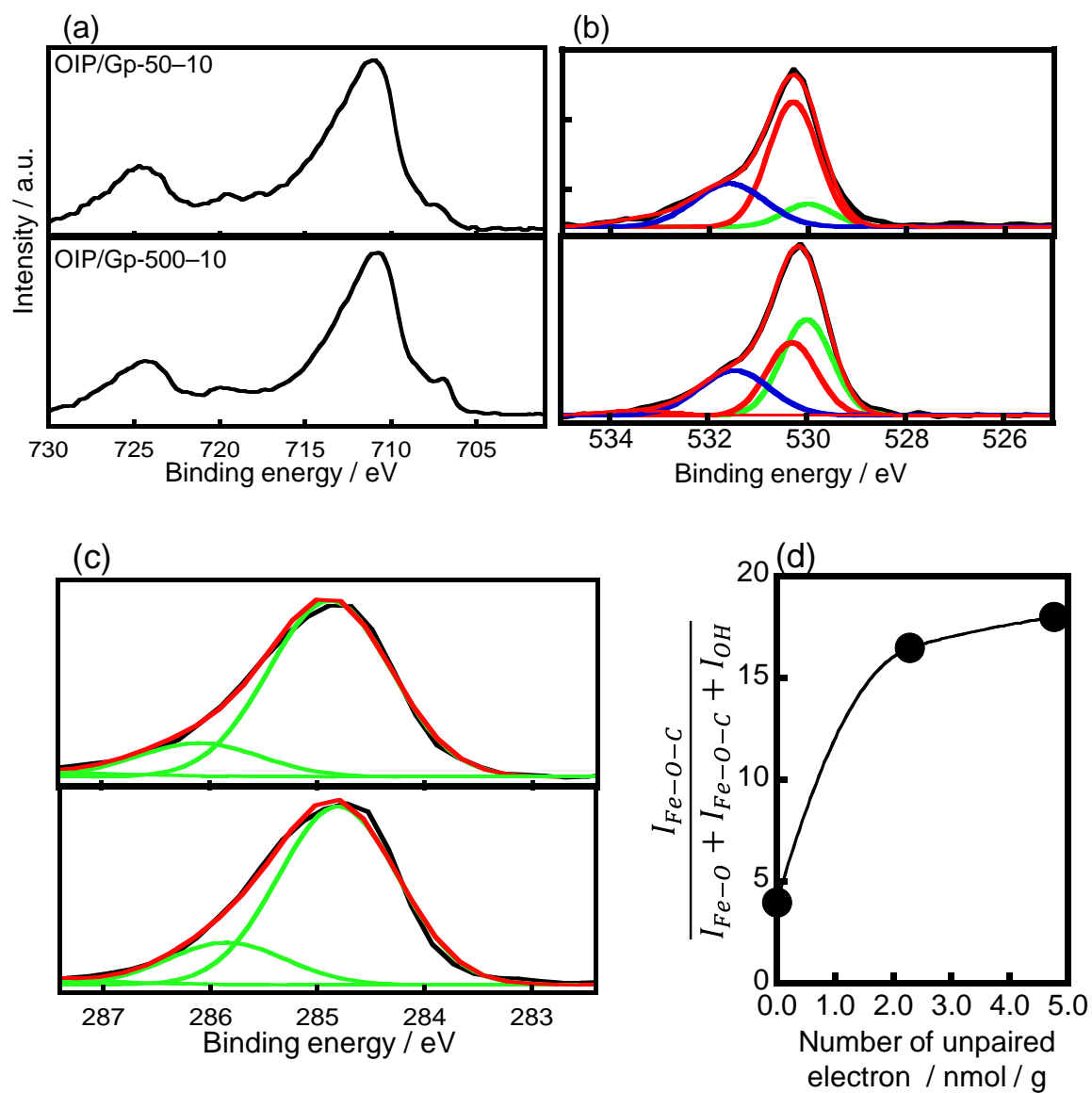


Figure 4.18 (a) Fe 2p, (b) O 1s and (c) C 1s XPS spectra of the OIP/Gp composites (OIP/GP-50-10, OIP/ GP-500-10) after the composite reaction for 10 min, and (d) Integrated peak intensity of Fe-O-C bond as a function of the number of unpaired electron in the oxide layer.

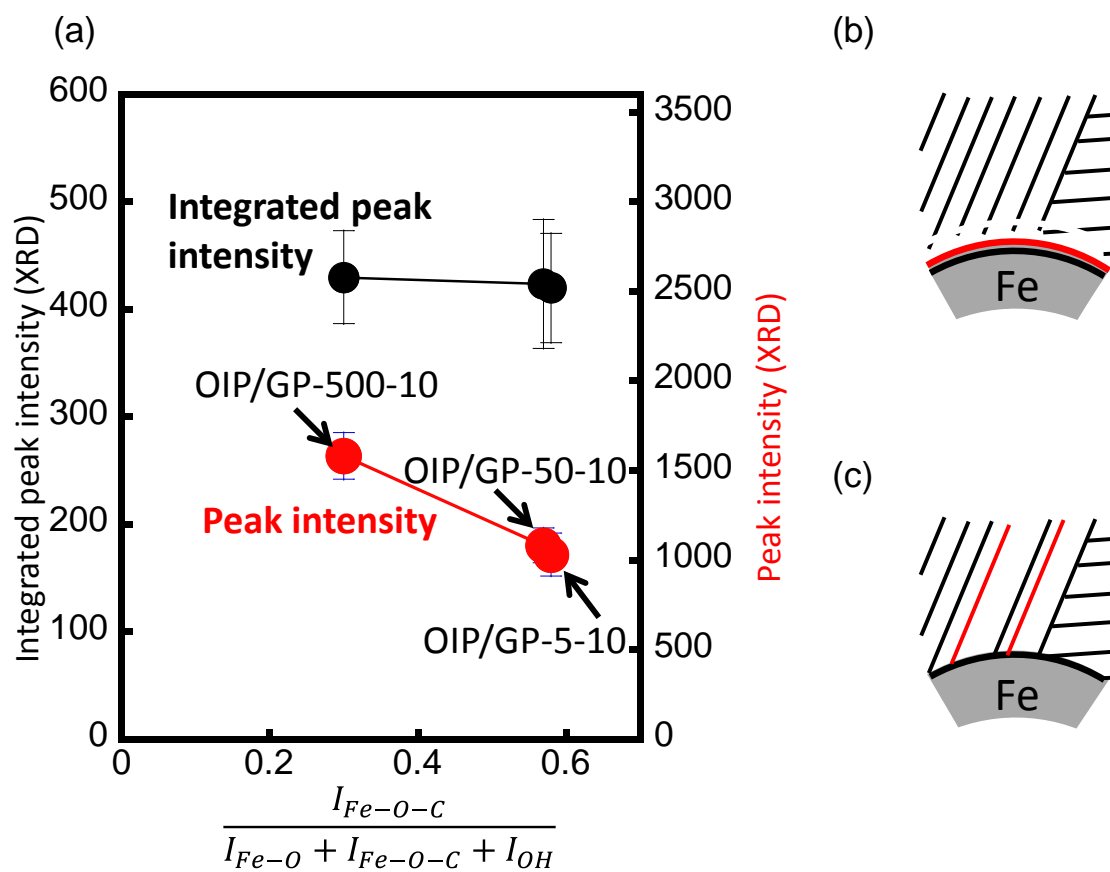


Figure 4.19 Integrated peak intensity and peak intensity of graphite (002) as a function of the XPS integrated peak ratio of the IFe-O-C of the OIP/GP composite and schematic illustration of the oxide/graphite interface of the (b) OIP/GP-500-10 and (c) OIP/GP-5-10.

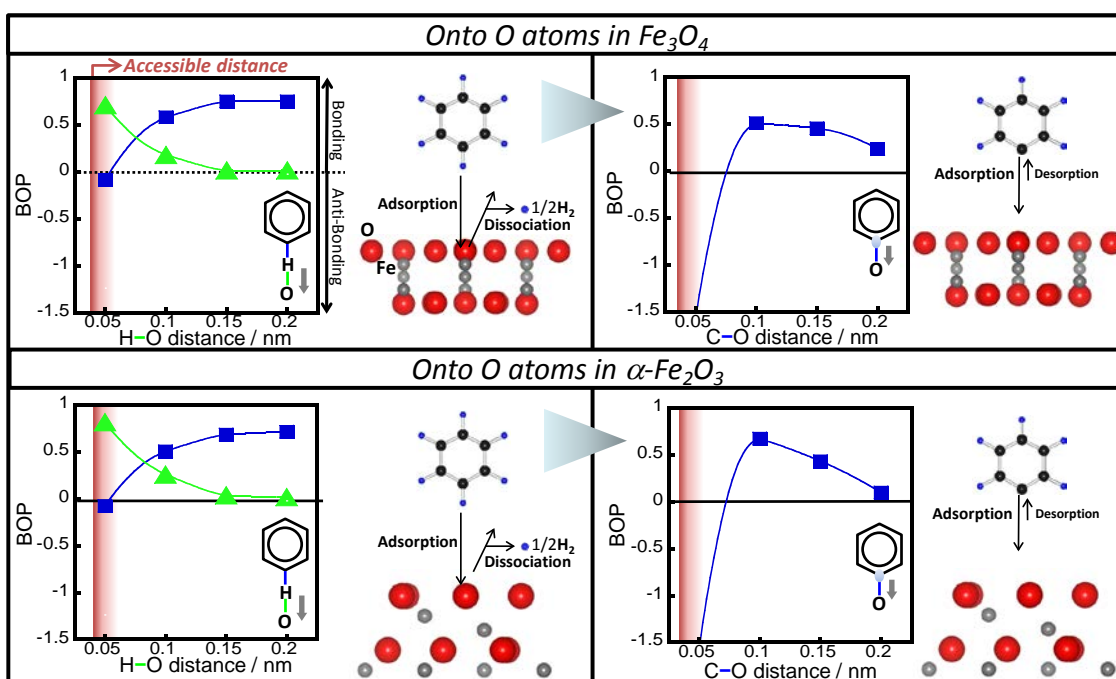


Figure 4.20 BOP changes with the interatomic distances by the approach of H-terminated and H-abstracted C_6H_6 molecules as the Gp models onto the O atoms in the Fe_3O_4 and $\alpha-Fe_2O_3$ lattice cluster surfaces, and their possible reaction models at the interfaces.

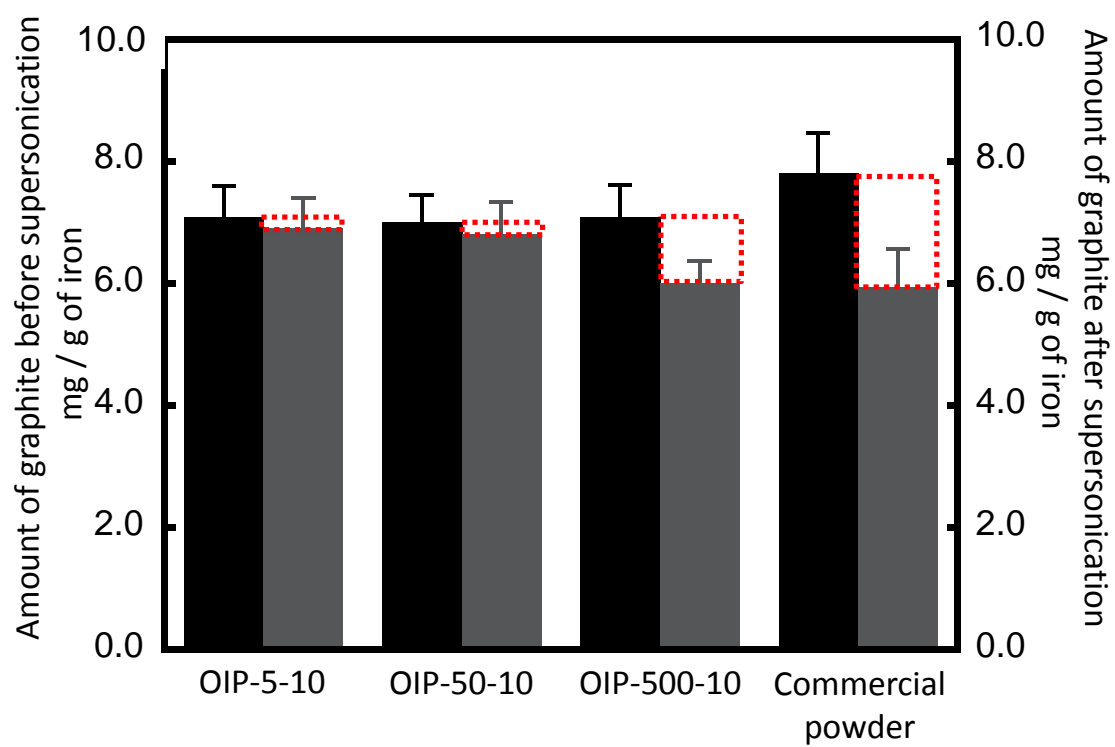


Figure 4.21. amount of graphite of the composite particles and commercial composite powder using organic adhesive before and after supersonication.

第五章

炭素化合物の ヘテロ界面の接合

5-1 諸言

ヘテロ接合界面が誘起する材料機能は様々な分野で注目されている [1]。半導体を代表とする電子デバイスの機能は主に界面で発現するため、開発の初期段階から盛んに研究がなされてきた [2]。近年は、発光素子 [3] や光触媒 [4] といった光機能性材料や、繊維強化材料 [5] や金属基複合材料 [6] といった高強度材料において、これらの機能を支配する界面を制御する技術が注目を集めている。

金属イオンを有する錯体や種々の有機-無機化合物は分子間相互作用だけでなく、ファンデルワールス力、水素結合、疎水性相互作用、 π - π 相互作用 [7-9] のような非共有分子間相互作用による光化学的な機能を示す。その機能はオプトエレクトロニックデバイス [10-12] に応用可能である。

光機能性を持つ有機-無機化合物として 8-ヒドロキシキノリン(8Hq; C_9H_7NO)が注目されている。これは金属イオンとキレート化することで、優れた発光特性をしめすことから、盛んに研究が進められている [13-15]。例えば、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム(Alq_3)は有機発光材料として幅広く研究されている [16]。具体的にはメソポーラスシリカのナノポアに Alq_3 を導入することでナノポアとの配位子相互作用の制御に成功した例がある [17, 18]。一方、8Hq はそのプロトン供与性のため、液相中で様々な金属イオンと錯体を形成可能な化合物でもある。中心の金属イオンとして生物学的に注目される鉄(Fe)、カルシウム(Ca)、亜鉛(Zn)、マグネシウム(Mg)を有する錯体は発光を示す。Ca イオンの場合、 Alq_3 分子と Ca イオンの界面では 8Hq の酸素原子と Ca イオンが結合している [19, 20]。しかし、プロトン供与/受容の固体材料と 8Hq 単体の錯体の発光は研究されていない。従って、8Hq の結合状態を化学的、電子的な理解が進めば新しいオプトエレクトロニック材料の設計の基礎にな

ると考えられる。

錯体は中心金属だけでなく、多様な機能を持つ配位子によっても様々な電子状態を持つ [21, 22]。これは固体表面における分子の配置が錯体の機能に重要であることを示す。その観点からナノ材料上に機能性錯体を合成することは有用である。粘土の層間における配位子固定化が報告されている。これは 8Hq を粘土の層間に配向した状態でインターカレートするものである [23 - 25]。従って、固体表面における化合物形成は、機能性材料である新しい有機-無機ナノハイブリッド材料を効率的に合成する方法である。

光機能性を示す有機-無機化合物として、そのナノポアに有機化合物を導入したナノポーラスシリカと種々の有機物のハイブリッド材料が挙げられる [26, 27]。芳香族炭化水素分子はミセル [28, 29]、ゼオライト [30, 31]、層状化合物 [32] のような様々な表面のプローブとして用いられている [33]。一方、ナノポーラスシリカ(NPS: Nano-Porous Silica)は無機材料と界面活性剤の相互作用によって形成され、その細孔径、細孔形状、比表面積を界面活性剤の種類を変更することで制御できる。そのため、細孔の特性により、ホスト-ゲスト、ゲスト-ゲストの相互作用が制御され、さらにホスト-ゲスト錯体が合成され、種々の特性を發揮する [34 - 37]。しかし、ナノポア中に存在するシラノール基は極性が高いため、非水溶性の有機物をあまり吸着しない。そこで、超分子鑄型法で作られた界面活性剤を内部に有する界面活性剤-NPS(SNPS)ナノ複合体が注目されている [38, 39]。すなわち、SNPS 内部の界面活性剤のアルキル鎖によって発光分子の有機化合物の凝集を効率よく防ぎ、分子の運動を制約することが可能である。

炭素繊維はその結晶構造の極めて高い配向性のため、優れた機械的特性を有する。その特性を活かして、炭素繊維強化樹脂(CFRP: Carbon Fiber Reinforced Plastics)のような高分子樹脂を母材とする複合材料の強化剤として広く用いられている [40 - 42]。CFRP の機械的特性は繊維表面と高分子の界面結合力に支配され、界面結合力は各材料表面の化学状態に支配される [43 - 46]。これは高い結合力によって低弾性な樹脂から高弾性高強度な炭素繊維に効率的に応力が伝達されるためである。母材樹脂として熱硬化性樹脂を用いた CFRP はその優れた界面結合力から、高い機械的特性を示し、現在航空機などの先端分野で応用されている。一方、環境負荷の低減の観点から、母材樹脂に熱可塑性樹脂を使った CFRP が注目されている。しかし、炭素繊維は化学的に不活性であり、熱可塑性樹脂は表面のヒドロキ

シル基が少ないため [47 - 49]、熱可塑性樹脂を使った CFRP においては、繊維樹脂間の界面結合力が脆弱であり、機械的特性に劣る [50]。

その界面結合力を改善するため、様々な炭素繊維の表面改質法が研究されている。具体的には電解酸化法、化学酸化法、オゾンなどによる気相酸化法、電子線照射、プラズマ処理などが挙げられる [51, 52]。これらの技術の問題点として、電解酸化処理で表面に修飾される官能基は環境負荷の高い薬液を必要とする [53]。一方、環境負荷の低い方法として考案されたプラズマ処理は複雑な設備と電力、維持管理コストを必要とする [51, 54]。従って、効率的かつ低環境負荷な炭素繊維と熱可塑性樹脂の表面処理技術が強く求められている。

そこでメカノケミカル反応の表面処理技術に対する応用を提案する。メカノケミカル反応は、力で誘起される結合や解離といった界面反応や結晶構造の変化、新生表面の活性化といった種々の化学反応の総称である [55, 56, 142, 143] が、特に炭素繊維の場合、粉碎工程で導入される機械的エネルギーは効率的に衝撃、圧縮、せん断力を表面に与え、表面に原子スケールの欠陥を誘起する。一方、高分子はその化学結合の切断が生じ、活性な分子末端が形成される。種々の活性種から形成されるフリーラジカルの界面反応は結合形成が困難な材料であっても容易に結合を形成する [57]。例として、カーボンナノチューブと高分子樹脂にメカノケミカル処理を施すことで、ナノチューブの長さは減少し不揃いになるものの、高分子はナノチューブの表面にグラフト反応によって結合することが報告されている [58]。

本章では 2 種類の有機-無機化合物に対して、メカノケミカル固相反応による無機固体表面の活性化と有機化合物の接合による界面光機能化を誘起させるとともに、その界面形成機構を解明する。まず、図 5.1(a)に示す粉碎にともなうメカノケミカル反応により 8Hq とヒドロキシアパタイト(HAp: $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$)ナノ結晶を使った有機-無機ハイブリッドナノ結晶を形成するとともに、その界面で形成される光機能を明らかにする。HAp は生体適合性をもつセラミックスであり [59]、Ca イオンでは酸触媒として、リン酸基では塩基性触媒として作用 [60 - 62] し、コラーゲンをベースとした骨充填剤 [63 - 65] や薬物送達材 [66 - 68] として広く応用されている。既に表面におけるタンパク質の吸着状態を含め、HAp ナノ結晶を使った界面現象が解明されている [69 - 73]。メカノケミカル反応による

8Hq/HAp ハイブリッドナノ結晶の形成方法は、形成法の容易さ、溶液系では発現できない機能 [74–79] を有する化合物の形成が可能である点から、材料表面に機能性有機分子を配位させる優れた方法である。従って、Ca²⁺イオンとリン酸基を多く含む HAp 表面における化合物形成は分子間相互作用と充填特性を精密に制御可能な材料設計法に繋がる。

また、図 5.2 に示すようにメカノケミカル反応とナノポア中の界面活性剤とアントラセン分子の疎水性相互作用の協奏効果により、SNPS ナノ粒子のナノポアにアントラセンを導入する。メカノケミカル効果による SNPS ナノ粒子のナノポアへのアントラセン分子の導入は過去に例が無く、新しい界面接合の形態とそれに伴う新規な光機能の発現が期待される。

さらに、炭素繊維と熱可塑性樹脂であるナイロン 6 に対して、メカノケミカル固相反応により、界面化学結合を形成して、炭素繊維強化樹脂を形成するとともに、その界面形成機構を解明する。メカノケミカル反応による炭素繊維と熱可塑性樹脂間への化学結合の導入例は無く、新しい界面接合形成プロセスの創出に繋がる。

5-2. 実験方法

5-2-1. 水酸アパタイトナノ結晶と 8-ヒドロキシキノリンの接合

5-2-1-1. 試薬

8Hq、炭酸カルシウム(CaCO₃; 試薬特級、99.5 wt%)、リン酸(H₃PO₄; 試薬特級、85.0 vol%)、エタノール(試薬特級、99.5 vol%)は和光純薬(株)から購入した。

5-2-1-2. 水酸アパタイトナノ結晶の合成

HAp ナノ結晶は湿式法で以下の手順で合成した [80–82]。炭酸カルシウムを 1323K で 3 時間焼成し、得られた酸化カルシウムを超純水で加水消化し水酸化カルシウム懸濁液を得た。次に室温中で 0.5 mol/l の水酸化カルシウム懸濁液を攪拌しながら 0.6 mol/l のリン酸を滴下した。懸濁液の最終 pH は 8.0 になるように調整した。得られた水酸アパタイト懸濁液を 3 日間熟成し、得られた懸濁液 2000 g をエタノールで 15 分間遠心分離した。遠心分離を 3 回繰り返した後、100°C で 1 日間乾燥させ、HAp ナノ結晶を得た。

5-2-1-3. 水産アパタイトナノ結晶とヒドロキシキノリンのメカノケミカル反応

8HqおよびHApの粉碎には遠心ボールミルを用いた。実験装置の概要を図 5.3 に示す。粉碎容器はステンレス棒(JIS G 4304、SUS304)から機械加工によって製作した。容器は直径 54 mm、深さ 38 mm のボウル状の形状で容積は 70 mL である。容器には粉碎中に発生する熱を逃がすための冷却水の通水経路が設けられており、粉碎中の温度は 15–20 °C に保たれる。粉碎媒体として、直径 10 mm の鋼球(JIS G 4805 SUJ2)を 20 個用いた。HAp ナノ結晶と 8Hq 粉末の投入量はそれぞれ 200 mg、50 mg とした。その粉碎容器を遠心ボールミル(日新技研 (株) 製、NEV-MA-8)に取り付けた後、粉末表面の吸着分子の除去のため、油回転ポンプを用いて容器内を 8 時間排気した。次に容器内に乾燥空気を導入した後、遠心ボールミル回転数 40.2 rad/s で 3 時間粉碎した。

遠心ボールミルは粉碎容器に偏心した回転運動を与えることで粉碎媒体に運動エネルギーを与える。この時、粉碎媒体は容器壁面上を周回運動し、壁面との間に挟まれた鉄粒子に対して遠心力を与える。この遠心力が遠心ミルにおける粉碎力となる。その遠心力の大きさは式(5.1)で表される。

$$F = m r \omega^2 \quad (5.1)$$

F は遠心力、 m は粉碎媒体の質量、 r は粉碎媒体の回転半径、 ω は粉碎媒体の円運動の角速度であり、遠心ボールミルの角速度と等しい。本研究では粉碎力を鋼球の質量、具体的には直径で制御した。10 mm の鋼球による粉碎力は 175 mN である。

8Hq/HAp ハイブリッドナノ結晶の作製にも同様に遠心ボールミルを用いた。粉碎媒体として、直径 4 mm、6.5 mm、10 mm の鋼球(JIS G 4805 SUJ2)を 20 個用いた。HAp ナノ結晶と 8Hq 粉末をそれぞれ 200 mg、50 mg ずつ容器内に導入し、その粉碎容器を遠心ボールミル(日新技研 (株) 製、NEV-MA-8)に取り付けた後、粉末表面の吸着分子の除去のため、油回転ポンプを用いて容器内を 8 時間排気した。次に容器内に乾燥空気を導入した後、遠心ボールミル回転数 40.2 rad/s で 1 時間粉碎した。

4 mm、6.5 mm、10 mm の鋼球による粉碎力はそれぞれ 10 mN、45 mN、175 mN である。得られた 8Hq/HAp ハイブリッドナノ結晶は粉碎力に対応して、それぞれ 8Hq/HAp1、8Hq/HAp2、8Hq/HAp3 と呼称する。また、粉碎せずに混合した試料を 8Hq/HAp0 とする。

5-2-1-4. DV-X α 分子軌道計算による界面状態の解析

DV-X α 分子軌道計算により HAp 中の Ca²⁺イオンと 8Hq の酸素原子の界面における電子状態を解析した。界面接合反応の理論計算法で述べたように、X α 法による一電子模型を用いたポテンシャルの下、波動関数を解き、マリケンの電子密度解析によって BOP(原子間共有結合電荷)を算出した。更に本章ではイオン結合性の評価のため、有効原子軌道電子数 (orbital population)を算出した。有効電子軌道電子数から原子核の電荷を差引いた正味の電荷 (net charge)を算出した。分子軌道 l を占有する電子のうち原子軌道 i に属する電子の数は規格化条件から(5.2)式で与えられる。

$$Q_i^l = \sum_j C_{il} C_{jl} \int \chi_i(r) \chi_j(r) dr \quad (5.2)$$

j は i を除いた全ての原子軌道である。この Q_i^l を全分子軌道で積分した

$$Q_i = \sum_l Q_i^l \quad (5.3)$$

は、分子中の全電子を各原子軌道に分配した時に、 i 番目の原子軌道に割り当てられる電子電荷、すなわち有効原子軌道電子数 (orbital population) である。同じ原子 A について Q_i の和を取れば原子の有効電荷となり、その値から原子核の電荷を引いた値が正味の電荷 (net charge) となり、この値で原子 A のイオン性を評価できる。正味の電荷は慣例に従い、正味の電荷は(5.4)式に示すように電子が過剰のイオンを負の符号で表す。

$$-\Delta Q_i = \sum_{i \in A} Q_i - Z_A \quad (5.4)$$

5-2-1-5. 評価・解析

結晶相の同定および結晶子サイズとひずみの算出は粉末 X 線回折 (XRD: PANtical Co., Ltd. 製、X'part Pro MPD) により行った。X 線源は CuK α 線源 ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) を用い、出力は 40 kV / 30 mA とした。ソーラスリットは 0.04 rad、発散スリット及び散乱スリットは 1 $^\circ$ 、受光スリットは 0.1 mm とし、測定モードは連続の条件で測定した。回折線の位置、回折角および半値幅は装置に付属のソフトウェアにより得た。結晶相の同定は、JCPDS 標準データ集を用いて Hanawalt 法により行った。(5.5)に示すシェラーの式 [83] において $K=0.9$ として (100)および(002)面の回折ピークの半値幅から結晶子サイズを算出した。

$$B = k\lambda / D \cos \theta \quad (5.5)$$

粒子の形態観察は電界放出型走査型電子顕微鏡 (FE-SEM: Field Emission Scanning Electron Microscope (株)日立製作所製、S-4500N) を用いて測定した。加速電圧は 15 kV とし、二次

電子像で観察、評価した。熱重量および示差熱分析は熱重量示差熱分析装置 (TG-DTA: ThermoGravimetry and Differential Thermal Analysis (株)リガク社製、TG8120)で行った。雰囲気は大気とし、昇温速度は $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ とした。窒素吸着脱離等温線は吸着測定装置(Bechman coulter(株)社製、SA3100)を用いて 77 K で測定、試料は 393 K で 4 時間真空化で吸着ガスを取り除いた。表面積は BET 法にて得た。発光特性は蛍光分光光度計で評価した。スペクトルは堀場製作所社製、FluoroMax-4 を用い、励起波長 372 nm、励起スリット 10 nm、受光スリット 2.5 nm、ステップ幅 0.5 nm とした。発光強度は 420 nm および 520 nm を中心波長として 410-435 nm および 465-565 nm の範囲で voigt 関数でフィッティングし、積分強度で評価した。それぞれの波長に対応する強度は I_{420} 、 I_{500} とする。また、その比率 I_{500}/I_{420} を算出した。蛍光顕微鏡((株)ニコン社製、BX-50)を用い、励起波長 330–385 nm、露光時間 1500 ms、感度 20 として顕微鏡像を得た

5-2-2. 界面活性剤/ナノポーラスシリカ複合粒子とアントラセンの反応

5-2-2-1. 試薬

セチルトリメチルアンモニウム臭化物(CTAB:cetyltrimethylammonium bromide 試薬特級)、水酸化ナトリウム(NaOH:試薬特級、97.0 wt %)、エタノール(試薬特級、99.5 vol%)は和光純薬(株)から購入した。テトラエトキシシラン(TEOS:tetraethoxysilane: 試薬特級、95 wt %)は信越化学(株)から購入した。

5-2-2-2. 界面活性剤/ナノポーラスシリカ複合粒子の合成

SNPS は以下の手順で合成した [17]。2.75 mmol の CTAB に 13.4 mol の超純水と 2 mol/l の水酸化ナトリウム 3.60 mL を 80°C で 30 分攪拌した。次に、24.7 mmol の TEOS を入れ、 80°C で 2 時間攪拌した。得られた溶液を濾過した後、沈殿物を 20 mL の超純水で 4 回洗浄し、10 mL のエタノールで 1 回洗浄し、4 時間真空引きして気化させた。CTAB の鑄型は 550°C で 4 時間焼成することで除去した。

5-2-2-3. 界面活性剤/ナノポーラスシリカ複合粒子とアントラセンのメカノケミカル反応

SNPS および Ant の粉碎には遠心ボールミルを用いた。実験装置の概要を図 5.4 に示す。

粉碎容器はステンレス棒(JIS G 4304、SUS304)から機械加工によって製作した。容器は直径 54 mm、深さ 38 mm のボウル状の形状で容積は 70 mL である。容器には粉碎中に発生する熱を逃がすための冷却水の通水経路が設けられており、粉碎中の温度は 15–20 °C に保たれる。10 mm の鋼球(JIS G 4805 SUJ2)を 20 個用いた。SNPS と Ant の投入量はそれぞれ 200 mg、33 mg とした。試料の投入後、容器を密閉し、試料表面の吸着分子の除去のため、油回転ポンプを用いて容器内を 8 時間排気した。次に容器内に乾燥空気を導入した後、遠心ボールミル回転数 40.2 rad/s で 1 時間粉碎した。この時、10 mm の鋼球による粉碎力は 175 mN である。

粉碎による SNPS/Ant ナノ複合体の形成には遠心ボールミルを用いた。実験装置の概要を図 5.4 に示す。粉碎容器はステンレス棒(JIS G 4304、SUS304)から機械加工によって製作した。容器は直径 54 mm、深さ 38 mm のボウル状の形状で容積は 70 mL である。容器には粉碎中に発生する熱を逃がすための冷却水の通水経路が設けられており、粉碎中の温度は 15–20 °C に保たれる。粉碎媒体として、直径 4 mm、6.5 mm、10 mm の鋼球(JIS G 4805 SUJ2)を 20 個用いた。SNPS と Ant の投入量は次のように決定した。CS Chem3D Pro (CabridgeSoft Co., Ltd.)で計算した結果、アントラセンの分子体積は 0.43 nm³であった。また、シリカのナノポアの体積は、窒素吸脱着等温線から 0.47 mL と見積もられた。これらからナノポア中の Ant の占有割合を見積もった結果 50 vol%であった。以上より、SNPS と Ant の投入量はそれぞれ 200 mg、33 mg とした。試料の投入後、容器を密閉し、試料表面の吸着分子の除去のため、油回転ポンプを用いて容器内を 8 時間排気した。次に容器内に乾燥空気を導入した後、遠心ボールミル回転数 40.2 rad/s で 1 時間粉碎した。

遠心ボールミルは粉碎容器に偏心した回転運動を与えることで粉碎媒体に運動エネルギーを与える。この時、粉碎媒体は容器壁面上を周回運動し、壁面との間に挟まれた鉄粒子に対して遠心力を与える。この遠心力が遠心ミルにおける粉碎力となる。その遠心力の大きさは式(5.1)で表される。

本研究では粉碎力を鋼球の質量、具体的には直径で制御した。10 mm の鋼球による粉碎力は 175 mN である。

粉碎は比較のために粉碎媒体を投入せずに行ったものと、4 mm、6.5 mm、10 mm の鋼球によって行った。粉碎力はそれぞれ 0 mN、10 mN、45 mN、175 mN である。得られた

SNPS/Ant ナノ複合体は、粉砕力に対応して、それぞれ SNPS/Ant0、SNPS/Ant1、SNPS/Ant2、SNPS/Ant3 と呼称する。得られた試料のデジタルカメラによる外観像を図 5.5(a)に示す。

5-2-2-4. 評価・解析

結晶相の同定および結晶子サイズとひずみの算出は粉末 X 線回折(XRD: PANtical Co., Ltd.製、X'part Pro MPD)により行った。X 線源は CuK α 線源($\lambda = 1.5418\text{\AA}$)を用い、出力は 40 kV / 30 mA とした。ソーラースリットは 0.04 rad、発散スリット及び散乱スリットは 1 $^\circ$ 、受光スリットは 0.1 mm とし、測定モードは連続の条件で測定した。回折線の位置、回折角および半値幅は装置に付属のソフトウェアにより得た。結晶相の同定は、JCPDS 標準データ集を用いて Hanawalt 法により行った。

SNPS に残留する有機物の確認には赤外分光分析装置(FT-IR: パーキンエルマー社製、Spectrum GX)を用いて測定した。分解能は 2.0 cm^{-1} とし積算回数を 128 回として 700 から 4000 cm^{-1} のスペクトルを得た。乾燥した KBr を標準試料とした。

粒子の形態観察は電界放出型走査型電子顕微鏡(FE-SEM: Field Emission Scanning Electron Microscope 株式会社日立製作所製、S-4500N)を用いて測定した。加速電圧は 15 kV とし、二次電子像で観察、評価した。試料の平均直径の算出は 50 個の粒子の長軸と短軸の平均値で行った。

球状シリカの骨格構造の観察は試料を黒鉛被覆銅グリッド上に載せ、TEM で行った。観察に先立ち、有機物の除去を行った。1.0 g の SNPS を 0.5 mL の塩酸と 150 mL のエタノール中で 50 $^\circ\text{C}$ で 5 時間攪拌し、濾過とイオン交換水 40 mL とエタノール 40 mL による洗浄を 3 回行い、真空中で 1 日保持した。

窒素吸着脱離等温線は吸着測定装置(Bechman coulter(株)社製、SA3100)を用いて 77 K で測定、試料は 393 K で 4 時間真空化で吸着ガスを取り除いた。表面積は BET 法にて得た。発光特性は蛍光分光光度計で評価した。スペクトルは堀場製作所社製、FluoroMax-4 を用い、励起波長 365 nm、励起スリット 2.5 nm、受光スリット 5.0 nm、ステップ幅 0.5 nm、試料重量 150 mg とした。蛍光顕微鏡((株)ニコン社製、BX-50)を用い、励起波長 330–385 nm、露光時間 1500 ms、感度 20 として顕微鏡像を得た

5-2-3. 炭素繊維とナイロン 6 の接合

5-2-3-1. 試薬

PAN(Polyacrylonitrile)系炭素繊維(MLD-300 チョップドファイバー、サイジング処理無し、繊維直径：7 μm 、平均繊維長さ：130 μm 、引張強度：3530 MPa、密度：1.76 g/cm^3)は、東レ(株)から購入した。図 5.6(b)と(c,d)に炭素繊維の外観と SEM 画像をそれぞれ示す。ナイロン 6(N6、製品番号：Polyamide-6-powder 33143)は SERVA electrophoresis GmbH Co., Ltd., から購入した。ぎ酸(HCOOH ：試薬特級、純度 99 wt%)はナカライテスク(株)から購入した。

5-2-3-2. 炭素繊維とナイロン 6 のメカノケミカル反応

炭素繊維とナイロン 6 の複合化は遠心ボールミルを用いた。実験装置の概要を図 5.6(a)に示す。粉碎容器はステンレス(SUS304)棒から機械加工によって製作した。容量は 70 mL で、粉碎中に発生する熱を取り除くための冷却水の通水経路が設けられている。炭素繊維とナイロン 6 はそれぞれ 2.4g、3.8g ずつ容器中に導入した。軸受鋼(SUJ-2)製の直径 4.0 mm、6.0 mm、10 mm もしくは α -アルミナ製の直径 4.0 mm のボールを試料との質量比が 10:1 となるように容器内に導入した。容器は材料表面の吸着分子を除去するため、油回転ポンプを用いて容器内を 8 時間排気し、遠心ボールミル(日新技研(株)製、NEV-MA-8)に取り付け、室温で 4 時間、回転速度 26.1 rad/s、30.5 rad/s、59.1 rad/s でそれぞれ粉碎した。

遠心ボールミルは粉碎容器に偏心した回転運動を与えることで粉碎媒体に運動エネルギーを与える。この時、粉碎媒体は容器壁面上を周回運動し、壁面との間に挟まれた試料に対して遠心力を与える。この遠心力が遠心ミルにおける粉碎力となる。その遠心力の大きさは式(5.1)で表される。

ボールは炭素繊維やナイロン 6 と比較して大きいため、ボールの形状はそれらに対して、平坦とおける。従って、曲げ荷重を作用させない。一方、炭素繊維とナイロン 6 はボールの動きにより流動し、互いに接触する。炭素繊維とナイロン 6 はボールと比較して比表面積が大きいため、炭素繊維間、N6 間、炭素繊維と N6 間の接触頻度はボールと炭素繊維間、ボールとナイロン 6 間の接触頻度と比較して高い。炭素繊維同士もしくは炭素繊維とナイロン 6 が接触する場合、接触点間の距離は炭素繊維を梁とおいた場合、単純支持梁の支持間距離と仮定できる。従って、炭素繊維に作用する最大の曲げ応力は炭素繊維の長

さを支持間距離と仮定し、単純支持梁として見積もることができ、式(5.6)で得られる。

$$\sigma = 8Pl / \pi d^3, \quad (5.6)$$

σ は炭素繊維に作用する曲げ応力、 P は力 F によって繊維に作用する力、 d は繊維の直径、 l は繊維の長さである。 σ が炭素繊維の曲げ強度を超えた際に繊維が破断するとすれば、直径 d と曲げ強度 σ は定数であり、力 P が高いほど繊維長さ l は小さくなる。得られた炭素繊維/ナイロン6複合体はぎ酸による洗浄、ろ紙によるろ過を3回繰り返し、その後室温で24時間乾燥させることで、結合に寄与していないナイロン6を除去し、炭素繊維表面には界面結合を形成しているナイロン6のみが残る。

5-2-3-3. 評価・解析

炭素繊維の表面近傍層はラマン分光分析装置(Raman: (株)東京インスツルメンツ 製、Nanofinder)を用いて分析した。励起レーザーには波長488 nmのArイオンレーザーを用い、レーザー出力は25 mWとした。スペクトルは解析ソフト(OriginPro, 8.6 J: Originlab Co., Ltd.)を用いて解析した。カーブフィッティングは、ピーク位置をGバンドとDバンドにそれぞれ帰属される 1350 cm^{-1} と 1580 cm^{-1} に固定し、Gauss関数により行った。次いで残差値が 3.0×10^{-4} – 8.0×10^{-3} の範囲になるようピーク位置を固定せずフィッティングした。また、分離されたピークの面積で I_G 及び I_D を求め、その比 I_D/I_G を算出した。

表面官能基の分析及び構造解析は赤外分光分析装置(FT-IR: 堀場製作所(株) 製、FY-701Y)を用いて測定した。分解能は 2.0 cm^{-1} とし積算回数を64回として400から 4000 cm^{-1} のスペクトルを得た。乾燥したKBrを標準試料とした。スペクトルは解析ソフト(OriginPro, 8.6 J: Originlab Co., Ltd.)を用いて解析した。カーブフィッティングは文献値を参考にピーク位置を固定し、Gauss関数により行った。ピーク位置は 2650 – 3650 cm^{-1} においては 2930 , 3290 , 3450 cm^{-1} で固定し、 1250 – 1950 cm^{-1} においては 1400 , 1540 , 1594 , 1640 cm^{-1} で固定した。次いで残差値が 3.0×10^{-4} – 8.0×10^{-3} の範囲になるようピーク位置を固定せずフィッティングした。

炭素繊維の形態観察及び長さの算出は電界放出型走査型電子顕微鏡(FE-SEM: Field Emission Scanning Electron Microscope (株)日立製作所製、S-4700)を用いて測定した。加速電圧は15 kVとして、二次電子像で観察、評価した。炭素繊維の長さは得られた像から50個

の繊維を無作為に抽出し、その平均値で評価した。

5-3. 結果および考察

5-3-1. 水酸アパタイトナノ結晶と 8-ヒドロキシキノリンの反応

5-3-1-1. 各材料の構造変化と界面接合反応

図 5.7(b)に 8Hq、HAp、各粉碎荷重でメカノケミカルに形成されたハイブリッドナノ結晶の画像を示す。8Hq、HAp を個別に粉碎したところ、粉碎の前後で色は変わらず白色であった。一方、ハイブリッドナノ結晶は 10 mN では茶色、45 mN、175 mN では灰色を示した。UV-Vis 拡散反射吸収スペクトルではハイブリッドナノ結晶は 320–460 nm に新しいバンドが認められたが、8Hq および HAp を個別に粉碎した試料では認められなかった。従って、8Hq 分子は電荷遷移を誘起する界面錯体を形成することが考えられ、従って、メカノケミカル反応による 8Hq の HAp 表面への固定が示唆された [84,85]。

図 5.7 (a)に 8Hq、HAp、ハイブリッドナノ結晶の XRD パターンを示す。8Hq はその結晶性による特性ピークを示した [84, 85]。2 θ =32°の HAp のピークは HAp の(211)、(112)面に帰属され、その他のピークも HAp に帰属され [80 – 82]、他の結晶相は認められなかった。図 5.8 に未粉碎の HAp の窒素吸脱着等温線を示す。吸脱着等温線から見積もられる HAp の BET 比表面積は 137 m²であった。8Hq の分子面積を考慮すると、全ての 8Hq が HAp 表面に垂直に接近し、単分子層状態で表面に結合を形成するのであれば、この HAp の比表面積は 8Hq が単分子層で覆うのに十分であり、8Hq の占有割合は 58 %と見積もられる。これらの 8Hq と HAp の結晶ピークは図 5.9 に示すようにそれぞれを個別に粉碎した後も保たれた。ハイブリッドナノ結晶の場合においても、これを形成する粉碎力が大きくなって行っても HAp の結晶相に帰属されるピークは半値幅が大きくなったが保持された。一方、8Hq のピークは完全に消失した。半値幅から求めた d_{100} および d_{002} の結晶子サイズは粉碎前においてはそれぞれ 20–30 nm、25–35 nm であったが、粉碎後は 10–20 nm、20–30nm になった。結晶子サイズは粉碎力と相関が無く、より小さい結晶子が形成されたことを示唆している。

図 5.7(b)に 8Hq、HAp、ハイブリッドナノ結晶の FE-SEM 像を示す。8Hq はマイクロメートルオーダーの大きな結晶粒を示す。HAp ナノ結晶は 10–50nm の板状の晶癖に影響を受けたファセットをもつ形状を示す。図 5.10 に示すように 8Hq と HAp の特徴的な形状は粉

砕によって、8Hqは数マイクロメートルの繊維状の非晶質な状態に、HApは10–30 nmの球状のナノ結晶の凝集状態に変化した。両者を同時に粉碎すると8Hqのマイクロ結晶は消失した。また、ハイブリッドナノ結晶子サイズは粉碎によって10–30 nmに減少した。これはXRDで見積もった結果とよく一致する。さらに、図5.11に示すようにハイブリッドナノ結晶で構成される1–2 μm の凝集体を形成した。従って、8Hq分子はHApナノ結晶の表面において分子レベルの反応を示し、特異な構造を示すことが明らかとなった。

図5.7(c)に8Hq、HAp、ハイブリッドナノ結晶のTG-DTAカーブを示す。8Hqの粉碎前のTG-DTAカーブを図5.12に示す。8HqのTG-DTAカーブは粉碎の有無に関わらず、74 $^{\circ}\text{C}$ と176 $^{\circ}\text{C}$ に溶融と気化による吸熱ピークを示す。一方、HAp単体のTG-DTAカーブは25 $^{\circ}\text{C}$ から250 $^{\circ}\text{C}$ の間で吸着水の蒸発による1 wt%以下のわずかな重量減少を示すだけであった。ハイブリッドナノ結晶のTGカーブは480 $^{\circ}\text{C}$ まで緩やかに減少し、8Hqでみられた吸熱ピークは認められなかった。これは殆どの8HqがHAp表面において反応したことを示している。ハイブリッドナノ結晶で室温からはじまる、質量減少を伴うわずかな吸熱反応は吸着水によるものである。残った発熱反応を伴う緩やかな重量減少は配位状態の熱分解と酸化によるもので[86,87]、その重量減少量は粉碎前に投入した8Hqの量とよく一致する。HApは2種類の結晶面を有する。図5.1(a)に示すように一つは正に帯電したCaリッチなa面と負に帯電した水酸基およびリン酸基リッチなc面である[80–82]。HApの表面はリン酸基において最初に塩基性触媒として作用し8Hqに水素引き抜き反応を誘起する。次にCaイオン上で静電的な結合を形成する[69–73]。従って、DTAカーブで認められた8Hqの熱的安定性の向上から、8HqはHApのa面上でCaイオンと化学結合を形成したと考えられる。

5-3-1-2. 界面接合による光機能化

図5.13(a)に8Hq、HAp、ハイブリッドナノ結晶の発光スペクトルを示す。図5.14に示すようにHAp単体の場合、粉碎の有無に関わらずピークは認められなかった。粉碎を伴わない、8HqとHApを混合した試料である8Hq/HAp0においては、403 nm、420 nm、445 nmに単量体の $n-\pi^*$ および $\pi-\pi^*$ 遷移、水素結合を介した二量体、互変異性体にそれぞれ帰属される[88]発光ピークが認められる。これは8Hqの二つの官能基(-OHとN)の間の分子内 π

ロトン移動と、8Hq の互変異性体を誘起するそれら二つの官能基の間の分子間プロトン移動によるものであると報告されている [88]。8Hq/HAp0 のスペクトル形状は粉碎の有無に関わらず 8Hq のそれとほぼ同一であった。粉碎力の増大に伴ってハイブリッドナノ結晶においては、8Hq によるピーク強度は減少し、新しく 500 nm にピークが出現した。これは明らかに金属から配位子への電子移動遷移(MLCT: Metal to Ligand Charge Transfer)を誘起するような 8Hq と HAp 間の界面結合が形成されたことを示唆している。

図 5.13(b,c)にハイブリッドナノ結晶の粉碎力に伴う I_{500}/I_{420} の変化と蛍光顕微鏡像を示す。 I_{500}/I_{420} は粉碎力が増大するにしたがって増大した。また、蛍光特性は図 5.13(c)に示す蛍光顕微鏡像とよく一致する。従って、8Hq と HAp 間の結合における MLCT 遷移をメカノケミカル反応によって制御することに成功したと言える。8Hq と Ca イオンの結合定数は蛍光を示すアルミニウム、亜鉛、マグネシウムのような他の金属と比較して低いものの、HAp 表面の Ca イオンの量が多いことが強く持続性の長い緑色の発光を示した理由と考えられる。

5-3-1-3. 界面状態の解明

8Hq と Ca^{2+} イオンの直接的な相互作用は未だ報告されていないが、Al イオンとキレート錯体(Alq_3)の理論的な研究では 8Hq 配位子の酸素原子を介した Alq_3 への Al イオンが結合される Al- Alq_3 が報告されている。一方、 Alq_3 とマグネシウムの場合は、8Hq 配位子の C 原子と O 原子の両方に Mg が結合されると報告されている [89 – 93]。X 線光電子分光及びラマン分光による研究では Mg と Al イオンは 8Hq の酸素原子を介して Alq_3 に結合すると考えられている [89 – 93]。汎密度関数法による Alq_3 と Ca イオンの相互作用の計算では Ca- Alq_3 構造が安定であり、これは fac- Alq_3 における三つの酸素原子と mer- Alq_3 の 8Hq の一つの酸素原子が Ca に結合した構造である [89 – 93]。Ca- Alq_3 錯体の結合エネルギーの計算結果は Al- Alq_3 と比較して非常に小さいと報告されている。従って、これらの金属イオンは 8Hq 分子と強く相互作用している。本研究では 8Hq の酸素原子が HAp の Ca イオンに配位していると考え、図 5.15(a)に示すように、HAp の Ca イオンに 8Hq が接近するモデルを提案する。

図 5.15(a,b)に 8Hq の酸素原子の正味の電荷(net charge)と HAp の Ca イオンと 8Hq の酸素原子間の原子間共有結合電荷(BOP)を示す。8Hq の酸素原子の net charge は Ca/O クラスターの酸素原子の電荷と比較して低く、Ca-O 間距離 3.2 Å から 2.0 Å では特に変化が無かつ

た。これは酸素原子を介した Ca イオンへの 8Hq 分子からの効率的な電荷の移動を示唆している。BOP は Ca-O 間距離 2.4 Å で 0.11 の最大値を示し、Ca-O 間の BOP より高かった。これは、HAp の Ca と 8Hq 間に形成された Ca-O 結合が、バルクの CaO 中の Ca-O 結合と比較して、やや共有結合的な性格を持っていることを示している。

半経験的量子計算法の一つである AM1(Austin Model 1)法による解析の結果では、8Hq と水分子の距離および二量体の 8Hq 分子間の距離は 2.09 Å、2.59 Å と報告されている [88]。これらの距離は本研究での Ca-O 間距離とよく一致している。さらに、8Hq は OH サイトのプロトン供与体として作用し [88]、HAp のリン酸基に接近した際には、OH 基はメカノケミカル反応によるプロトンの移動によって解離し、プロトンが HAp 表面に残る [60–62] と考えられている。図 5.7(c)に示すように、100°C 近辺に僅かな吸熱のピークと重量減少の加速が認められる。このことから、気相中の反応である本研究においては、粉碎に伴うせん断応力によって HAp 中の OH がラジカル OH \cdot として脱離し、8Hq 中の OH 基と相互作用してラジカル H \cdot を引き抜き、ラジカル種は結合して H $_2$ O となって放出されたと考えられ、HAp と 8Hq は引き抜かれたサイト同士が相互作用して Ca $^{+}$ O-C 結合を形成したと考えられる。メカノケミカル反応は有機溶媒を使わない環境に対する影響の少ない方法であり [77–79]、プロセスは単純で、低コストである。従って、メカノケミカル反応を使った有機溶媒を使わないプロセスによって界面有機-無機電荷移動遷移を誘起するナノ複合体を形成することに成功した。

図 5.16 に 8Hq、8Hq/Ca 複合体、CaO クラスターの分子軌道のエネルギー準位を示す。8Hq/Ca 複合体のエネルギーギャップは 8Hq と比較して大きく、そのエネルギー順位は Ca/O クラスターと比較して大きく異なる。表 1 に示すように、8Hq の HOMO(High Occupied Molecular Orbital)は O 2p に 88 %、C 2p に 8 %、C 2s に 2 % 占有されている。8Hq/Ca 複合体においては、Ca/O クラスターの O 2p にその 30% が占有されるようになる。一方、8Hq/Ca 複合体の LUMO(Lowest Unoccupied Molecular Orbital)は 8Hq で占有されている。従って、新しく形成された界面結合は電荷移動遷移に影響を与えている。更なる詳細な研究を今後実施する予定である。

5-3-2. 界面活性剤/ナノポーラスシリカ複合粒子とアントラセンの反応

5-3-2-1. 各材料の構造変化と界面反応

図 5.19(b)に SNPS、SNPS/Ant1、SNPS/Ant2、SNPS/Ant3 の XRD パターンを示す。(100)、(110)、(200)、(220)面に帰属される細孔のピークが認められる。図 5.17 に溶剤を除去した後の SNPS の TEM 像を示す。なお、溶剤の除去後に FT-IR で分析し、図 5.18 に示すように溶剤に帰属される特性吸収バンドが無いことを確認した。図 5.17 から明らかなように、球状のシリカに規則正しいシリカのナノポア構造が形成されていることがわかる。その構造は柱状で、ポア径は 2.3–2.7 nm、壁の厚みは 0.6–1.0 nm である。ミリング中もその構造は維持されたが、 d_{110} は粉砕力の増加に従って増大した。これは複合化の過程でシリカの骨格と疎水性相互作用による力のつり合いが変化したためと考えられる。図 5.19(a)に 174 mN で粉砕前後のアントラセン結晶の XRD パターンを示す。アントラセンの結晶に帰属されるピークが認められる。一方、ナノ複合体では図 5.19(b)に示すように、非常に弱いピークになった。これは凝集の形態が粉砕によって解砕され、アルキル鎖が分離され、さらに NPS の細孔内で単量体となり、安定化する一方で、SNPS のナノ粒子の表面にわずかにアントラセン分子が偏在しているためと考えられる。図 5.20(c)に FE-SEM 像と粒子サイズの分布を示す。合成後の SNPS は 228 nm の球状である。これを粉砕すると図 5.20 に示すように粒子径は 277 nm となった。ナノ複合体では粉砕力が増加しても、形状は維持され、直径も 230 nm から 300 nm の間で維持された。図 5.21 に各材料の FE-SEM 像の拡大像を示す。Ant の結晶の凝集体は認められなかった。図 5.22 に示すように、Ant の結晶は 174 mN の粉砕で粗さが大きくなったが、形状は変化しなかった。従って、Ant の結晶は SNPS と効率的に反応し、ナノメートルスケールで単量体に分散し、ナノ複合体を形成したと考えられる。

5-3-2-2. 界面反応による高効率発光化

Ant 単体の UV-Vis 拡散反射吸収スペクトルは Ant 単体の π - π^* 遷移を示す。SNPS/Ant の π - π^* 遷移による吸収バンドは Ant 結晶で認められる波長体とは異なる位置に認められ、これは多くの Ant 分子が単量体として存在することを示す。粉砕力が増加するにしたがって、スペクトルは短波長側にシフトし、振電バンドが強調される。これは細孔内の安定な単量体の基底状態を示している。従って、Ant 分子とナノポア中のアルキル鎖の疎水性相互作用が単量体生成の駆動力になっていると考えられる。図 5.23(a)に SNPS、粉砕した Ant

結晶、SNPS/Ant0、SNPS/Ant1、SNPS/Ant2、SNPS/Ant3 の発光スペクトルを、図 5.23(b)に粉砕力に伴う $I_{375-600}$ および I_{420}/I_{444} の変化を示す。また、図 5.23(c)に発光顕微鏡像を示す。Ant の単量体の 0-1、0-2、0-3、0-4 遷移に帰属される 405 nm、420 nm、444 nm、469 nm の青い発光 [94] がそれぞれ認められる。図 5.24 に示すようにエキシマ状態に帰属される 503 nm の弱いピークも観測され、粉砕力が大きくなると共に減少した。これは凝集状態が解砕していることを示す。SNPS のみでは発光は認められなかった。また、SNPS/Ant0 のスペクトル形状は Ant 結晶を 174 mN で粉砕した場合と同一であった。SNPS を同時に粉砕した場合、 $I_{375-600}$ と I_{420}/I_{444} は増加し、Ant 単体で粉砕した場合と比較して ($I_{375-600} = 0.31 \times 10^4$ 、 $I_{420}/I_{444} = 1.2$) 大きくなった。これは粉砕による細孔中のロッドミセルと相互作用し青い発光を示した Ant 分子の単量体の形成とその単量体の安定化を示している。さらに、シクロヘキサン中の Ant でみられる [95] もと同様のストークスシフトが本研究のナノ複合体で認められた。これは親水性のシリカ表面が Ant との親和性の高いアルキル鎖で覆われたことを示している。このスペクトルは図 5.23(c)の発光顕微鏡像と一致している。従って、Ant 分子はアルキル鎖によって可溶化し、細孔に入った Ant 分子はアルキル鎖によって細孔に固定され、発光を示したと考えられる。

層状化合物にインターカレートしたアルキルアンモニウムはアレン分子を高濃度に集める作用を持つ [31]。ゼオライトの細孔中の Ant 分子は表面の高い極性と閉じ込め効果によって二量体を形成し [96, 97]、カチオン種を形成する [98, 99]。これは低い発光効率しか示さず、Ant 分子と酸性のゼオライト表面の間での直接的な相互作用による高いストークスシフトを示す [98, 99]。細孔の環境における非極性の環境下での単量体形成に関する議論は多数あるが [23]、効率的に可溶化した疎水性の色素である、本研究の細孔中のロッドミセルはこれらの問題を解決に役立つ。従って、エキシマ形成による消光が抑制されるので、SNPS/Ant ナノ複合体の量子効率他他の状態の Ant(エタノール中の Ant の量子効率:0.27(波長範囲 360-480 nm))と比較して高くなると考えられる。今後は、より詳細な光化学的挙動を解明するとともに、メカノケミカル反応は環境親和性の高いプロセスなので [78]、メカノケミカル反応を基礎として、細孔中のミセルとアレン分子の疎水性相互作用によって新しいナノ複合体を創出する予定である。

5-3-3. 炭素繊維とナイロン6の接合

5-3-3-1. 粉砕による各材料の構造変化

図 5.6 (c,d)に粉砕前の炭素繊維の表面形態を示す。炭素繊維の平均長さは $200\ \mu\text{m}$ であった。炭素繊維の表面には炭素繊維の軸方向と平行な筋と微細な粒子が認められる。筋は炭素繊維の製造工程で、粒子はチョップドファイバーの製造工程で生じたものであり、表面処理工程で容易に酸化除去される [100, 101]。

図 5.25 (A) (a-i)に各ボール径、粉砕速度で粉砕した炭素繊維の FE-SEM 像を示す。炭素繊維の長軸方向の長さは粉砕によって減少した。特に、図 5.25 (g-i)に示すように $9.8\ \text{mm}$ の粉砕ボールを用いた場合、炭素繊維の円筒形状は完全に破壊された。試料表面に作用する力は式(5.1)に示すように、粉砕速度とボール径で制御される。破壊荷重は式(5.2)で示した単純支持梁の前提で計算可能である。繊維の長軸方向の長さは、ボール径 $4.0\ \text{mm}$ 及び $6.5\ \text{mm}$ のボールを用いた場合も減少したが、破壊には至らず、円筒形状を保った。図 5.25 (B)に粉砕速度に対する炭素繊維の長軸方向の長さの変化を示す。長さは粉砕速度に比例して減少し、 $59.1\ \text{rad/s}$ で $24\ \mu\text{m}$ となった。すなわち、 $4.0\ \text{mm}$ および $6.5\ \text{mm}$ のボールを使った粉砕において、一様な形状と長さを持った炭素繊維を得られる最適条件が存在することを示す。図 5.25 (c-1)および(c-2)に $59.1\ \text{rad/s}$ 、粉砕ボール径 $4.0\ \text{mm}$ および $6.5\ \text{mm}$ で粉砕した炭素繊維の FE-SEM 像を示す。粉砕前に繊維表面に存在していた微細な粒子が粉砕によって消失している。図 5.26 に示すようにこの現象は粉砕速度 $30.5\ \text{rad/s}$ 以上で認められた。図 5.25 (C-3) および(C-4)に炭素繊維の表面拡大像を示す。繊維の形態は保たれ、表面に析出物などは認められず、炭素繊維の分解は生じていないことが示された。図 5.27 に直径 $4.0\ \text{mm}$ の α -アルミナ製のボールで粉砕した場合の粉砕速度に対する炭素繊維の長さの変化を示す。この場合、繊維長は粉砕速度 $59.1\ \text{rad/s}$ において $71\ \mu\text{m}$ であり、鋼球を使った場合よりも長くなった。式(5.2)より、長い繊維は作用する応力が大きいため、優先的に粉砕されて短くなり、その結果、同じ荷重が作用しても応力が小さくなるため、ある一定の長さで繊維長の減少は止まり、平衡状態になる。その繊維長が α -アルミナ製のボールを使った場合の方が長いことから、粉砕に使ったボールの材質に平衡状態の繊維長は依存することが明らかとなった。

Jaeger [123] らは固体同士の摩擦によって生成される熱量を解析し、固体が接触した際

の温度上昇 ΔT が式(5.8)で表されることを示した。

$$\Delta T = 0.472\mu Wu / (S^{0.5}K) \quad (5.8)$$

ここで μ は固体間の摩擦係数、 W は接触面に対して垂直方向の分力、 u は固体間の相対速度の接線成分、 K は熱伝導率である。 S は固体同士が衝突した際に生じる変形による接触面積であり、これを決定する固体の弾性定数が ΔT に強く影響することを示している。すなわち粉砕で生じる表面の温度上昇は弾性定数に強い相関を持っており、炭素繊維は 235 GPa、ナイロン 6 は 1.5GPa [114] である。従って、炭素繊維表面の温度はナイロン 6 よりも高いと予想される。炭素繊維表面の微細な粒子は O_2/He プラズマ処理 [101] で消滅することが報告されている [101]。表面官能基やダングリングボンドが存在するために化学的に不安定な炭素繊維の破片や炭素繊維の六員環構造のエッジ面と比較して、炭素繊維の側面に向いている六員環構造のベール面は化学的に安定である。粉砕ボールと試料の衝突の際の界面における局所的な温度上昇が見積もられている [103 – 105]。例として Sb や Ga-Sb 合金は、570°C で酸化し、斜方晶の Sb_2O_3 に相転移する [106]。また、大気中において黒鉛は約 500°C 以上で酸化して二酸化炭素になる [107]。本研究の実験系では粉砕中に粉砕ボールは炭素繊維と衝突すると同時に炭素繊維表面を削り、その力は界面の局所的な熱に変換され、結果として温度上昇が生じる。従って、熱と力の協奏効果により炭素繊維表面に効率的にダングリングボンドが形成されると考えられる。

図 5.28 (a-1)と(a-2)に粉砕速度を変数として 6.5 mm の粉砕ボールで炭素繊維だけを粉砕した試料の FT-IR および Raman スペクトルを示す。FT-IR スペクトルにおいては、3600–3700 cm^{-1} および 1600–1700 cm^{-1} に吸着した水分子によるバンドが認められる以外は、ミリングによる炭素繊維表面の官能基によるバンドは認められない。さらに、図 5.28 (C-1)の粉砕した炭素繊維の写真からも明らかなように、炭素繊維の化学構造の分解に伴う色の変化も認められない。ラマンスペクトルにおいては、1350 cm^{-1} および 1580 cm^{-1} に D および G バンドによる二つのバンドが認められる。これらはそれぞれ黒鉛の六員環構造の sp^2 結合と欠陥部にそれぞれ帰属される [108]。その強度比 I_D/I_G は、欠陥の無い黒鉛の六員環構造に対する構造中の不規則性の程度を示し [40]、粉砕速度と共に上昇した。従って、粉砕時間と共に構造中の欠陥が増大し、ダングリングボンドが形成された。

図 5.28 (b)に粉砕速度を変化させて粉砕したナイロン 6 の FT-IR スペクトルを示す。ス

ペクトルはナイロン6の特性吸収バンドを示した [109]。各バンドの帰属は以下の通りである。3290 cm^{-1} の N-H 伸縮振動、3080 cm^{-1} の N-H 変角振動、2930 cm^{-1} および 2858 cm^{-1} の C-H 伸縮振動、1640 cm^{-1} の C=O 伸縮振動、1540 cm^{-1} の N-H 伸縮振動、1370 cm^{-1} の C-N 伸縮振動、940 cm^{-1} の C-CO 伸縮振動である。3460 cm^{-1} のショルダーピークはナイロン6に吸水された水の O-H 伸縮振動に帰属される [110]。59.1 rad/s で粉砕した後のナイロン6におけるこのショルダーピークの消滅は、吸水された水分子の脱水を示している。ナイロン6の脱水に関する既報 [111] から、粉砕ボールとナイロン6の界面における微視的な温度上昇は粉砕速度に比例して上昇し、59.1 rad/s では 130°C 以上に達したと考えられる。熱分解中のナイロン6のその場観察における IR 測定の結果 [112] によれば、温度上昇に従って、ナイロン6の結晶構造はブリル転位により変化し、融点、すなわち 222°C で分解する。その結果、ナイロン6の 3290 cm^{-1} と 3080 cm^{-1} の特性吸収バンドは減少し、1640 cm^{-1} と 1540 cm^{-1} の特性吸収バンドは増加する [113]。本研究では、そのようなスペクトルの変化は認められず、ナイロン6の結晶構造は粉砕力の下でも保持されていることがわかる。これは図 5.28 (C-2)に示すナイロン6の外観に熱分解に伴う変色や生成物が認められないことから明らかである。従って、炭素繊維の欠陥による試料表面の高い反応性とナイロン6の局所的な温度上昇が粉砕力によって誘起されることが明らかとなった。

5-3-3-2. 粉砕による炭素繊維とナイロン6の界面化学結合の形成

図 5.29 (a)に炭素繊維とナイロン6の混合物、ぎ酸による遊離ナイロン6の除去を1回、および3回繰り返した試料の FT-IR スペクトルを示す。1回除去を施した未粉砕の混合物にはナイロン6に帰属される特性吸収バンドが認められるが、3回繰り返した混合物には認められず、3回の除去により化学結合を形成していないナイロン6が完全に除去されている。これはカーボンナノチューブで同様の処理を行い、おなじくナイロン6がカーボンナノチューブから除去された Shao [58] らの報告とよく一致している。

図 5.29(b,c)に 4.0 mm および 6.5 mm のボールで粉砕速度を変化させて粉砕した炭素繊維/ナイロン6複合体の FT-IR スペクトルを示す。図 5.29(d-g)は粉砕速度 59.1 rad/s で得られた複合体の低波数及び高波数領域におけるスペクトルのカーブフィッティングを示す。既報 [106, 115, 116] によれば、高波数側において 3530 cm^{-1} のバンドはカルボキシル基の O-H 伸

縮振動、一級アミドの N-H 伸縮振動、 3450 cm^{-1} のバンドは吸着した水分子の O-H 伸縮振動、 3290 cm^{-1} のバンドはナイロン 6 および酸アミドの N-H 伸縮振動、 $2850\text{--}2950\text{ cm}^{-1}$ はメチル基の C-H 伸縮振動に帰属される。低波数側においては 1640 cm^{-1} の C=O 伸縮振動、 1594 cm^{-1} の O-H 変角振動、 1540 cm^{-1} のナイロン 6 の N-H 伸縮振動に帰属される。これらの結果はミリング後もナイロン 6 の高分子構造が保たれており、炭素繊維の欠陥部と解離したナイロン 6 が水分子と相互作用して、親水基を形成したことを示している。さらに、ナイロン 6 の C-N 伸縮振動に帰属される 1370 cm^{-1} の特性吸収バンドが 1400 cm^{-1} に移動したことから、解離したナイロン 6 が界面相互作用によって炭素繊維と結合されたことが示唆された。

1640 cm^{-1} の C=O 伸縮振動に帰属される特性吸収バンドの位置は隣接する窒素原子の共鳴効果によって低波数側に移動する。粉碎によるこのバンド位置の変化は認められなかった。従って、窒素原子に隣接する C=O 結合の位置は粉碎に影響を受けていない。また、 1640 cm^{-1} と 3400 cm^{-1} のピーク強度は 0.33 であり、既報 [117] の 0.26 と比較して大きい。これは N6 が C=O 結合を維持しながら、高密度に炭素繊維上に存在することを示す。さらに、C-N 伸縮振動は粉碎によって 1370 cm^{-1} [118] からシフトした。代わって現れた 1400 cm^{-1} の新しいバンドは図 5.28 (b)に示すナイロン 6 単体で粉碎した試料には認められなかった。メカノケミカル反応で切断されたナイロン 6 の C-N 結合は、ナイロン 6 単体で粉碎した場合 [56] はもう一方の分子鎖の末端と再結合する。従って、 1370 cm^{-1} のバンドの位置は維持される。これらの結果はナイロン 6 の C-N 結合の切断とそれに付随して生じるナイロン 6 の末端の窒素原子と炭素繊維表面のグラフト反応を示唆している。その結果、C-N のような界面化学結合がナイロン 6 の末端の窒素原子と炭素繊維の表面の欠陥によって形成された活性な炭素原子の間で生じる界面反応によって形成されたと考えられる。

図 5.30 に α -アルミナボールで粉碎した炭素繊維/ナイロン 6 複合体の FT-IR スペクトルを示す。 1640 cm^{-1} により低い粉碎速度、すなわち粉碎力で特性吸収ピークが認められる。これは粉碎力の他に粉碎ボール表面に依存したグラフト反応が誘起されていることを示している。

図 5.31 に粉碎によるナイロン 6 と炭素繊維間における界面相互作用の誘起メカニズムを示す。粉碎ボールは材料表面にせん断力を作用させることで、表面を活性化する。炭素

繊維とナイロン 6 は同時に粉砕されることでお互いに接触する。化学結合のエネルギーを作用した応力が超えた際、粉砕力は二つの効果を誘起する。ひとつは炭素繊維表面にナノオーダーの構造欠陥を形成するとともにラジカル反応によってナイロン 6 の主鎖を切断することである。もう一つはそれらラジカル種が形成された表面間で効率的にグラフト反応を誘起することである。ナイロン 6 は主鎖に C-C と C-N の二種類の結合を有している。C-C 結合は熱によって酸化分解されやすい傾向がある [119]。一方、C-N 結合は解離、結合反応を誘起する超音波の照射によって誘起される [56]。さらに、黒鉛中の炭素原子は粉砕によって F-O-C 結合を誘起し酸化鉄中の酸素原子と結合することが知られており、これは黒鉛表面が酸化鉄と化学的に結合することを示している [120]。粉砕中に形成されるラジカル種を明らかにするためにエチレン雰囲気下で様々な無機物質が電子スピン共鳴分析によってその場観察された。その結果、エチレンがポリマー化し、その際に生じたラジカルによってスペクトルにピークが認められた [55]。さらに C-N 結合の結合エネルギーはアミド基の中で最も低い [121]。本研究では主に C-N 結合で主鎖の切断が生じていると考えられる。従って、主鎖の切断によって生じた親水基や NH_2 , $\text{NH}\cdot$ and $\text{N}\cdot$ のようなナイロン 6 のラジカル種と COOH , COH , $\text{CO}\cdot$ and $\text{C}\cdot$ のような炭素繊維の欠陥部が粉砕によって形成された。これらの官能基は C-N 結合のような界面結合としてグラフト反応を誘起したと考えられる。従って、炭素繊維とナイロン 6 の界面結合を単純な粉砕操作によって形成できたと考えられる。

5-4. 結言

メカノケミカルプロセスにより 8Hq と HAp から有機-無機ハイブリッドナノ結晶の創出に成功し、その光機能界面を解明した。HAp ナノ結晶の結晶性とナノ構造はミリング後も保持されたが、8Hq は消失した。これは界面反応の発生を示している。ハイブリッドナノ結晶は高い熱的安定性と MLCT 遷移に帰属される 500 nm の効率的な発光を示し、粉砕力に比例してその強度は上昇した。これは HAp の Ca^{2+} イオンと 8Hq 分子の化学結合の形成を示唆している。8Hq の酸素原子と HAp の Ca^{2+} イオンの界面化学結合と HOMO-LUMO 間のエネルギーギャップは DV-X α 分子軌道法による計算結果とよく一致した。従って、ハイブリッドナノ結晶の光機能界面がメカノケミカル反応によって設計可能であることを示すこと

に成功した。次に、メカノケミカル固相反応によって SNPS の細孔中に Ant を導入することに成功した。ミセルと Ant 間の疎水性相互作用により、アルキル鎖によって可溶化した単量体状態の Ant が効率の高い青色発光を示した。これは有機-無機ナノ空間における Ant 分子の単量体化を示唆するものである。

さらに、メカノケミカルプロセスにより、炭素繊維と熱可塑性樹脂のナイロン 6 の複合体、すなわち炭素繊維強化樹脂(CFRP)の創出に成功した。まず、粉碎で試料に付与される力により複合体の繊維長と形状を制御し、25 mm の均一な繊維長の炭素繊維を得た。さらにその繊維の円筒形状を保持し、同時に表面にナノオーダーの欠陥を形成できることを明らかにした。次に、炭素繊維表面と熱可塑性樹脂の各材料表面での解離・酸化反応を誘起し、炭素繊維と樹脂の高い親和性界面を形成する方法を確立した。FT-IR スペクトルから C=O と C-N 結合に帰属される特性吸収バンドが認められ、C-N 結合は高波数側にシフトした。これはナイロン 6 の主鎖が粉碎によって C-C 結合に隣接する C-N 結合点で切断され、次にその活性なナイロン 6 と炭素繊維の間で C=N や C-N のような新しい結合がグラフト反応によって形成されるためと考えられた。メカノケミカル反応は溶剤を使わない環境親和性の高いプロセスであり、単純なプロセスであることの優位性、すなわち高い生産性を活かして、炭素繊維複合材料のリサイクルプロセス技術として有望である。

5-5. 参考文献

- [1] Kroemer, H. *Rev. Mod. Phys.* **2001**, *73*, 783–793.
- [2] Sze, S. M.; *Physics of Semiconductor Devices*, Wiley, New York, 1981.
- [3] Burrows, P. E.; Shen, Z.; Bulovic, V.; McCarty, D. M.; Forrest, S. R.; Cronin, J. A. *J. Appl. Phys.* **1996**, *79*, 7991–8006.
- [4] Nosonovsky, M.; Hejazi, V.; Nyong, A. E.; Rohatgi, P. K. *Langmuir* **2011**, *27*, 14419–14424.
- [5] Sawada, Y.; Nakanishi, Y.; Fukuda, T. *Composite Ed.* **1993**, *24*, 573–579.
- [6] Lin, X.; Xing, J.; Wang, W.; Shan, Z.; Xu, F.; Huang, F. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 18288–18293.
- [7] Tian, Z. Y.; Chen, Y.; Yang, W. S.; Yao, J. N.; Zhu, L. Y.; Shuai, Z. G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 4060–4063.
- [8] Liu, Y. L.; Li, H. L.; Tu, D. Y.; Ji, Z. Y.; Wang, C. S.; Tang, Q. X.; Liu, M.; Hu, W. P.; Liu, Y. Q.;

- Zhu, D. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12917–12922.
- [9] Sun, Y.; Tan, L.; Jiang, S.; Qian, H.; Wang, Z.; Yan, D.; Di, C.; Wang, Y.; Wu, W.; Yu, G.; Yan, S.; Wang, C.; Hu, W.; Liu, Y. Q.; Zhu, D. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1882–1883.
- [10] Tang, Q.; Li, H.; Liu, Y. Q.; Hu, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14634–14639.
- [11] Tang, Q.; Li, H.; He, M.; Hu, W.; Liu, C.; Chen, K.; Wang, C.; Liu, Y. Q.; Zhu, D. B. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 65–68.
- [12] Hu, J. S.; Guo, Y. G.; Liang, H. P.; Wan, L. J.; Jiang, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17090–17095.
- [13] Chiu, J. J.; Kei, C. C.; Perng, T. P.; Wang, W. S. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1361–1364.
- [14] Cho, C. P.; Wu, C. A.; Perng, T. P. *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 819–823.
- [15] Zhao, Y. S.; Di, C. A.; Yang, W. S.; Yu, G.; Liu, Y. Q.; Yao, J. N. *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 1985–1991.
- [16] Tang, C. W.; VanSlyke, S. A. *Appl. Phys. Lett.*, **1987**, *51*, 913.
- [17] Tagaya, M.; Ogawa, M. *Chem. Lett.* **2006**, *25*, 108–109.
- [18] Tagaya, M.; Ogawa, M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 6849–6855.
- [19] Davis, R. J.; Pemberton, J. E. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 4397–4402.
- [20] Curioni, A.; Andreoni, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8216–8220.
- [21] Sun, H. L.; Shi, H.; Zhao, F.; Qi, L.; Gao, S. *Chem. Commun.* **2005**, 4339–4341.
- [22] Middleton, A. J.; Marshall, W. J.; Radu, N. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 880–881.
- [23] Khaorapapong, N.; Kuroda, K.; Ogawa, M. *Clays Clay Miner.* **2002**, *50*, 428–434.
- [24] Khaorapapong, N.; Ogawa, M. *Appl. Clay Sci.* **2007**, *35*, 31–38.
- [25] Khaorapapong, N.; Ogawa, M. *J. Phys. Chem. Solids* **2008**, *69*, 941–948.
- [26] Yanagisawa, T.; Shimizu, T.; Kuroda, K.; Kato, C. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, *63*, 988–992
- [27] Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E.; Roth, W. J.; Vartuli, J. C.; Beck, J. S. *Nature*, **1992**, *359*, 710–712.
- [28] Kalyanasundaram, K.; Thomas, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 2039–2044
- [29] Turro, N. J.; Gratzel, M.; Braun, A. M. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 675–696.
- [30] Suib, S. L.; Kostapapas, A. *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, *106*, 7705–7710;
- [31] Ramamurthy, V.; Casper, J. V.; Eaton, D. F.; Kuo, E. W.; Corbin, D. R. *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 3882–3892.
- [32] Ogawa, M.; Aono, T.; Kuroda, K.; Kato, C. *Langmuir*, **1993**, *9*, 1529–1533.
- [33] Birks, J. B.; *Photophysics of Aromatic Molecules*, Wiley-Interscience, London, 1970.

- [34] Yoon, K. B.; *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 321–329.
- [35] Moller, K.; Bein, T.; *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 2950–2963.
- [36] Stein, A.; Melde, B. J.; Schroden, R. C. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1403–1419.
- [37] Ogawa, M. *J. Photochem. Photobiol. C* **2002**, *3*, 129–146.
- [38] Sellinger, A.; Weiss, P. M.; Nguyen, A.; Lu, Y.; Assink, R. A.; Gong, W.; Brinker, C. J. *Nature*, **1998**, *394*, 256–260.
- [39] Huang, M. H.; Dunn, B. S.; Soye, H.; Zink, J. I. *Langmuir* **1998**, *14*, 7331–7333.
- [40] Miguel, A. M.; Robert, J. Y. *Carbon* **2002**, *40*, 845–855.
- [41] Peebles, L. H. *Carbon Fibers: Formation, Structure, and Properties, 1st ed*; CRC Press: Florida, 1995.
- [42] Bradley, R. H.; Ling, X.; Sutherland, I. *Carbon* **1993**, *31*, 1115–1120.
- [43] Soo-Jin, P.; Byung-Joo, K. *Mater. Sci. Eng. A* **2005**, *408*, 269–273.
- [44] Donnet, J. B.; Bansal, R. C. *Carbon Fibers, 2nd ed*; Marcel Dekker: New York, 1990.
- [45] Schwartz, M. M. *Composite Materials Handbook, 2nd ed*; McGraw-Hill: New York, 1992.
- [46] Bauer, R. S. *Epoxy Resin Chemistry I*, ACS Symposium series, no114; American Chemical Society: Washington, DC, 1979.
- [47] Atkinson, E. A.; Carol, K. *Compos. Sci. Technol.* **1998**, *58*, 1917–1922.
- [48] Yallee, R. B.; Young, R. J. *Compos. Sci. Technol.* **1998**, *58*, 1907–1916.
- [49] Ageorges, C.; Friedrich, K.; Ye, L. *Compos. Sci. Technol.* **1999**, *59*, 2101–2113.
- [50] Park, J. M.; Lee, J. O.; Park, T. W. *Polym. Compos.* **1996**, *17*, 375–383.
- [51] Zhiwei, X.; Yudong, H.; Chunhua, Z.; Li, L.; Yanhua, Z.; Lei, W. *Compos. Sci. Technol.* **2007**, *67*, 3261–3270.
- [52] Long-Gui, T.; John, L. K. *Polym. Compos.* **1996**, *18*, 100–113.
- [53] Fitzer, E.; Jaeger, H.; Popovska, N.; Von Sturm, F. *J. Appl. Electrochem.* **1998**, *18*, 178–181.
- [54] Park, S. J.; Seo, M. K.; Kim, H. Y. *J. Colloid. Interf. Sci.* **2003**, *261*, 393–398.
- [55] Sohma, J. *Prog. Polym. Sci.* **1989**, *14*, 451–596.
- [56] Li, J.; Liang, M.; Guo, S.; Lin, Y. *Polym. Degrad. Stab.* **2004**, *86*, 323–329.
- [57] Cavalieri, F.; Padella, F. *Waste Management* **2002**, *22*, 913–916.
- [58] Shao, W.; Wang, Q.; Wang, F.; Chen, Y. *Carbon* **2006**, *44*, 2708–2714.
- [59] Kay, M. I.; Young, R. A.; Posner, A. S. *Nature* **1964**, *204*, 1050.
- [60] Zhitomirsky, I. *Adv. Colloid Interf. Sci.* **2002**, *97*, 279–317.
- [61] Tsuchida, T.; Kubo, J.; Yoshioka, T.; Sakuma, S.; Takeguchi, T.; Ueda, W. *J. Catalysis* **2008**,

- 259, 183–189.
- [62] Javidi, M.; Bahrololoom, M. E.; Javadpour, S.; Ma, J. *Adv. in Appl. Ceram.* **2009**, *108*, 241–248.
- [63] Kikuchi, M.; Itoh, S.; Ichinose, S.; Shinomiya, K.; Tanaka, J. *Biomaterials* **2001**, *22*, 1705–1711.
- [64] Letic-Gavrilovic, L.; Piattelli, A.; Abe, K. *J. Mater. Sci. Mater. Med.* **2003**, *14*, 95–102.
- [65] Liao, S. S.; Cui, F. Z. *Tissue Eng.* **2004**, *10*, 73–80.
- [66] Paul, W.; Sharma, C. P. *J. Biomater. Appl.* **2003**, *17*, 253–264.
- [67] Kim, H. W.; Knowles, J. C.; Kim, H. E. *J. Biomed. Mater. Res. B* **2005**, *74B*, 686–698.
- [68] Mizushima, Y.; Ikoma, T.; Tanaka, J.; Hoshi, K.; Ishihara, T.; Ogawa, Y.; Ueno, A. *J. Control. Release.* **2006**, *110*, 260–265.
- [69] Tagaya, M.; Ikoma, T.; Takeguchi, M.; Hanagata, N.; Tanaka, J. Interfacial Serum Protein Effect on Biological Apatite Growth. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 22523.
- [70] Tagaya, M.; Yamazaki, T.; Tsuya, D.; Sugimoto, Y.; Hanagata, N.; Ikoma, T. *Macromolecular Bioscience* **2011**, *11*, 1586–1593.
- [71] Tagaya, M.; Ikoma, T.; Hanagata, N.; Tanaka, J. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2011**, *12*, 034411.
- [72] Tagaya, M.; Ikoma, T.; Takemura, T.; Hanagata, N.; Tanaka, J. *Langmuir* **2011**, *27*, 7645–7644.
- [73] Tagaya, M.; Ikoma, T.; Takemura, T.; Hanagata, N.; Okuda, M.; Yoshioka, T.; Tanaka, J. *Langmuir* **2011**, *27*, 7635–7653.
- [74] Patil, O.; Curtin, D. Y.; Paul, I. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 348–353.
- [75] Toda, F.; Tanaka, K.; Sekikawa, A. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 279–280.
- [76] Stein, A.; Keller, S. W.; Mallouk, T. E. *Science* **1993**, *259*, 1558–1564.
- [77] Tagaya, M.; Motozuka, S.; Kobayashi, T.; Ikoma, T.; Tanaka, J. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 18741–18743.
- [78] Motozuka, S.; Tagaya, M.; Ikoma, T.; Yoshioka, T.; Xu, Z.; Tanaka, J. *J. Composite Mater.* **2012**, *46*, 2829–2834.
- [79] Motozuka, S.; Tagaya, M.; Ikoma, T.; Yoshioka, T.; Xu, Z.; Tanaka, J. *J. Composite Mater.* **2012**, *48*, 21–29.
- [80] Kawasaki, T.; Niikura, M.; Kobayashi, Y. *J. Chromatogr.* **1990**, *515*, 125–148.
- [81] Ikoma, T.; Yamazaki, A.; Nakamura, S.; Akao, M. *J. Solid State Chem.* **1999**, *144*, 272–276.
- [82] Tagaya, M.; Ikoma, T.; Hanagata, N.; Chakarov, D.; Kasemo, B.; Tanaka, J. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2010**, *11*, 045002.
- [83] Scherrer, P. *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen* **1918**, *26*, 98–100.

- [84] Zhang, L.G.; Ren, X.G.; Jiang, D.P.; Lu, A.D.; Yuan, J.S. *Spectrosc. Lett.* **1996**, *29*, 995–1001.
- [85] Vijayan, N.; Bhagavannarayana, G.; Maurya, K. K.; Pal, S.; Datta, S. N.; Gopalakrishnan, R.; Ramasamy, P. *Cryst. Res. Technol.* **2007**, *42*, 195–200.
- [86] Juiz, S. A.; Leles, M. I. G.; Caires, A. C. F.; Boralle, N.; Ionashiro, M. *J. Therm. Anal.* **1997**, *50*, 625–632.
- [87] Pastre, I. A.; Oliveria, I. D. N.; Moitinho, A. B. S.; de Souza, G.R.; Ionashiro, E. Y.; Fertoni, F. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2004**, *75*, 661–669.
- [88] Bardez, E.; Devol, I.; Larrey, B.; Valeur, B. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 7786–7793.
- [89] Curioni, A.; Andreoni, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8216–8220.
- [90] Shen, C.; Hill, I. G.; Kahn, A.; Schwartz, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5391–5392.
- [91] Meloni, S.; Palma, A.; Schwartz, J.; Kahn, A.; Car, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7808–7809.
- [92] Takeuchi, K.; Yanagisawa, S.; Morikawa, Y. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2007**, *8*, 191–195.
- [93] Davis, R. J.; Pemberton, J. E. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 4364–4371.
- [94] Kwon, O.-H.; Yu, H.; Jang, D.-J. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, *108*, 3970–3974.
- [95] Beriman, I. B. *Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules*, Academic Press, New York, 2nd edn, 1971.
- [96] Hashimoto, S.; Fukazawa, N.; Fukumura, H.; Masuhara, H. *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *219*, 445–451.
- [97] Hashimoto, S.; Ikuta, S.; Asahi, T.; Masuhara, H. *Langmuir*, **1998**, *14*, 4284–4291.
- [98] Iu, K. -K.; Thomas, J. K. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 506–509.
- [99] Park, J.; Kang, W.-K.; Ryoo, R.; Jung, K.-H.; Jang, D.-J. *J. Photochem. Photobiol. A*, **1994**, *80*, 333–339.
- [100] Tzeng, S. S.; Chang, F. Y. *EMI Mater. Sci. Eng. A* **2001**, *A302*, 258–267.
- [101] Xie, J.; Xin, D.; Cao, H.; Wang, C.; Zhao, Y.; Yao, L.; Ji, F.; Qiu, Y. *Surf. Coat. Technol.* **2011**, *206*, 191–201.
- [102] Sawada, Y.; Nakanishi, Y.; Fukuda, T. **1993**, *24*, 573–579.
- [103] Yu, Z.; Wang, D.; Sun, A. *J. Alloys Compd.* **2010**, *402*, L5–L7.
- [104] Urakaev, F. K.; Boldyrev, V. V. *Pow. Technol.* **2000**, *107*, 197–206.
- [105] Suryanarayana, C. *Prog. Mater. Sci.* **2001**, *46*, 1–184.
- [106] Tonejc, A.; Duzevic, D.; Tonejc, A. M. *Mater. Sci. Eng.* **1991**, *A134*, 1372–1375.
- [107] Luo, X.; Robin, J. C.; Yu, S. *Nucl. Eng. Des.* **2004**, *227*, 273–280.

- [108] Zhang, G.; Sun, S.; Yang, D.; Dodelet J.; Sacher, E. *Carbon* **2008**, *46*, 196–295.
- [109] Sengupta, R.; Bandyopadhyay, A.; Sabharwal, S.; Chaki, T. K.; Bhowmick, A. K. *Polymer* **2005**, *46*, 33435–3354.
- [110] Iwamoto, R.; Murase, H. *J Polym Sci., Part B: Polym. Phys.* **2003**, *41*, 1722–1729.
- [111] Yarisheva, L. M.; Kabal’nova, L. Y.; Pedy, A. A.; Volynskii, A. L. *J. Therm. Anal.* **1992**, *38*, 1293–1297.
- [112] Murthy, N. S.; Curran, S. A.; Aharoni, S. M.; Minor, H. **1991**, *24*, 3215–3220.
- [113] Holland, J. B; Hay, J. N. *Polym. Int.* **2000**, *49*, 943–948.
- [114] Iwasaki, T.; Satoh, M.; Koga, T. *Powder Technol.* **2001**, *121*, 239–248.
- [115] Tagaya, M.; Ikoma, T.; Yoshioka, T.; Motozuka, S.; Xu, Z.; Minami, F.; Tanaka, J. *J. Colloid Interface Sci.* **2011**, *363*, 456–464.
- [116] Al-Abadleh, H. A.; Grassian, V. H. *Langmuir* **2003**, *19*, 341–347.
- [117] Yao, Z.; Braidy, N.; Botton, G. A.; Adronov, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 16015–16024.
- [118] Sengupta, R.; Bandyopadhyay, A.; Sabharwal, S.; Chaki, T. K.; Bhowmick, A. K. *Polymer* **2005**, *46*, 3343–3354.
- [119] Li, R.; Hu, X. *Acta Polymerica Sin.* **2000**, *2*, 136–141.
- [120] Motozuka, S.; Tagaya, M.; Ikoma, T.; Yoshioka, T.; Xu, Z.; Tanaka, J. *J. Compos Mater.* DOI: 10.1177/0021998312446502 **2012**, in press.
- [121] Moore, W. J. *Physical Chemistry, 4th ed*; Prentice Hall: New Jergey, 1972.
- [122] Tagaya, M.; Motozuka, S.; Kobayashi, T.; Ikoma, T.; Tanaka, J. *Mater. Chem.* **2012**, *22*, 18741–18743.
- [123] Jaeger, J. C. *J. Roy. Soc. N. S. W.* **1942**, *76*, 203–224.

Table 5.1. Energy level and major orbital component in the HOMO and LUMO of the 8Hq and 8Hq/Ca conjugation models, which were calculated by the DV-X α method.

	HOMO		LUMO	
8Hq Model	Energy Level / eV			
	-0.5685		+1.5664	
	Major Orbital Component / %			
	O 2p	88	C 2p	73
	C 2p	8	N 2p	24
	C 2s	2	O 2p	2
8Hq/Ca Conjugation Model	Energy Level / eV			
	-0.7211		+2.2057	
	Major Orbital Component / %			
	O 2p (8Hq)	37	C 2p (8Hq)	72
	O 2p (Ca/O)	30	N 2p (8Hq)	20
	C 2p (8Hq)	27	O 2p (8Hq)	8

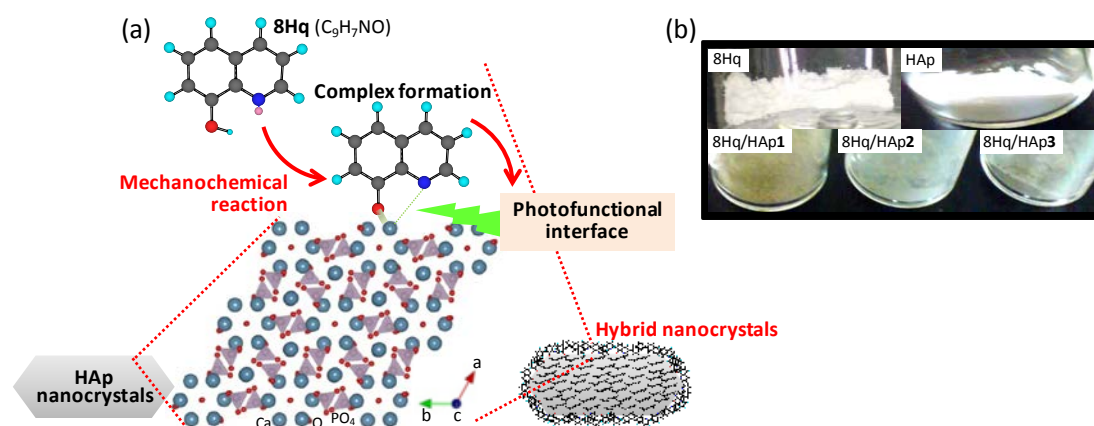


Figure 5.1 (a): Scheme of the mechanochemical reaction of the 8Hq/HAp hybrid nanocrystals. (b): Photographs of the neat 8Hq and as-synthesized HAp, and the hybrid nanocrystals mechanochemically-prepared by the different milling forces.

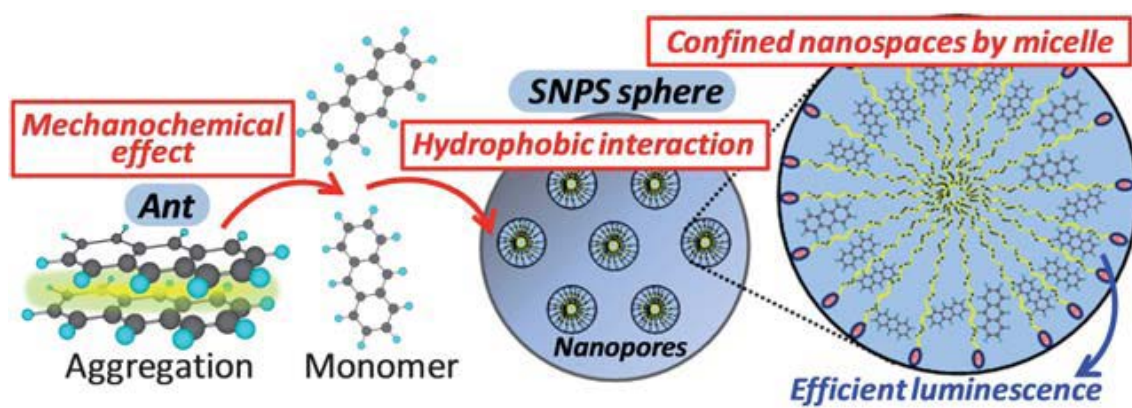


Figure 5.2 Scheme of the incorporation of anthracene into the SNPS using the mechanochemical reaction.

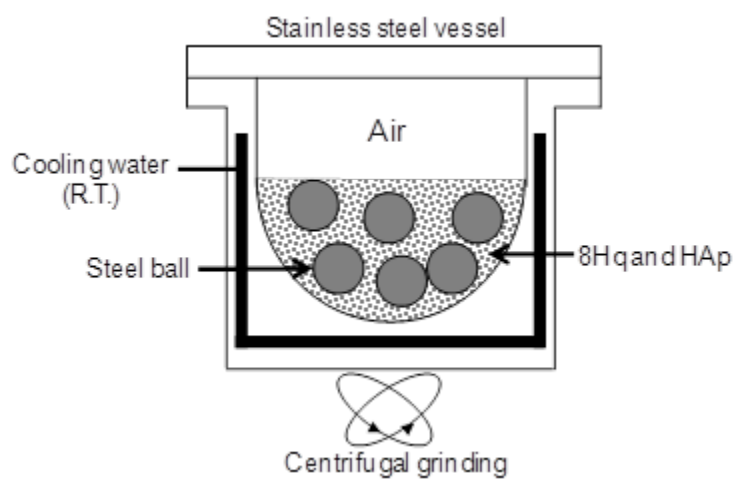


Figure 5.3 Experimental set-up for the mechanochemical reaction for the HAp/8Hq hybrid nanocrystals.

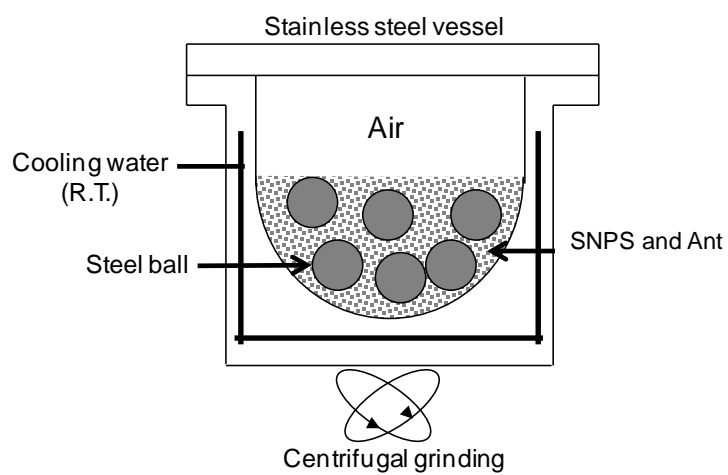


Figure 5.4 Experimental set-up for the mechanochemical reaction for the SNPS/Ant nanocomposite.

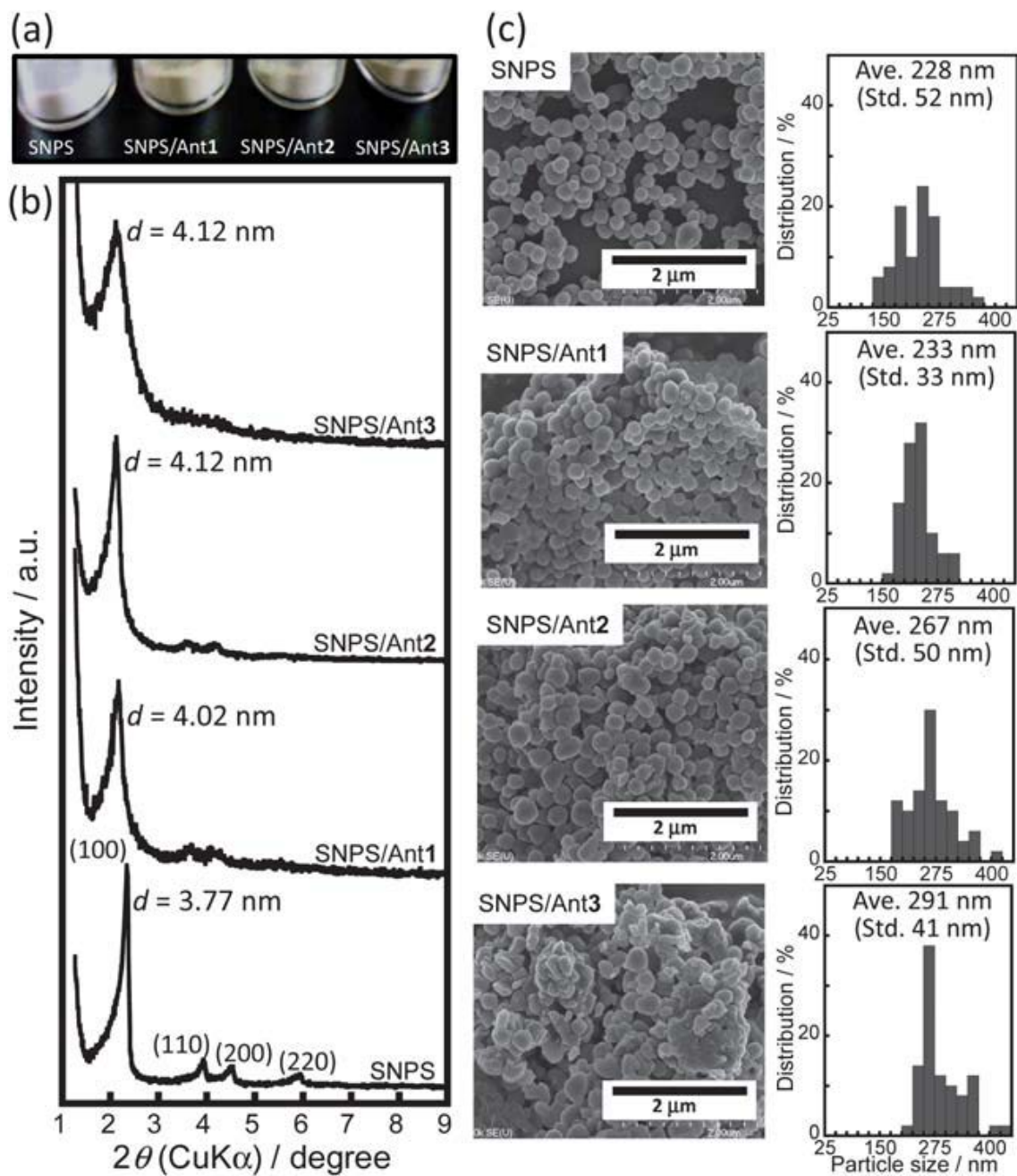


Figure 5.5 (a) Photograph, (b) XRD patterns and (c) FE-SEM images (left) and the particle size distributions (right) of the SNPS, SNPS/Ant1, SNPS/Ant2 and SNPS/Ant3..

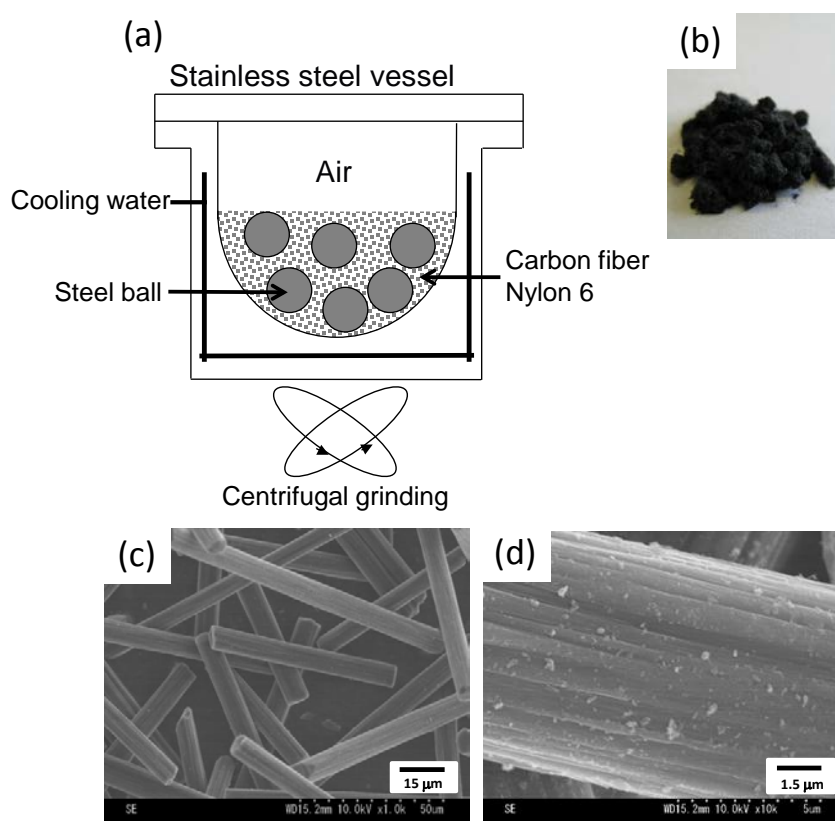


Figure 5.6 (a) Illustration of the experimental set-up for the milling, and the (b) photograph and (c and d) FE-SEM images of CF before the milling ((c): $\times 1.0 \text{ k}$,

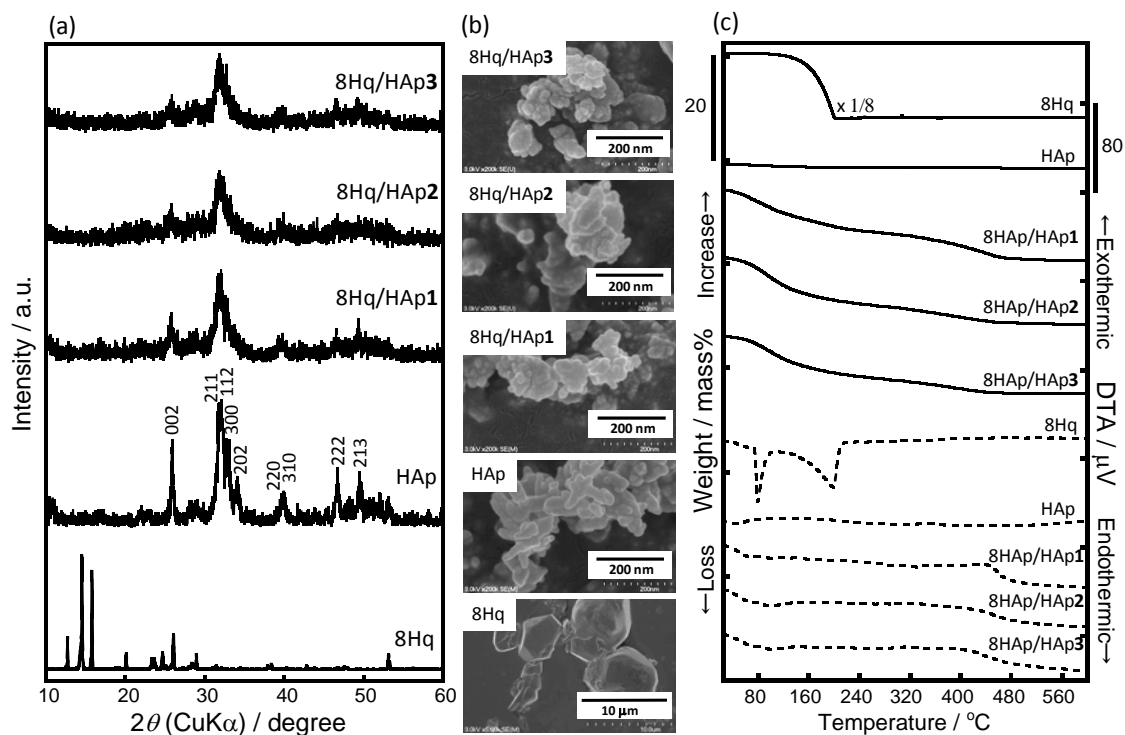


Figure 5.7 (a) XRD patterns, (b) FE-SEM images and (c) TG-DTA curves (solid lines: TG curves, dashed lines: DTA curves) of the 8Hq, HAp, and the hybrid nanocrystals prepared by the different milling forces. The TG curve of 8Hq is scaled down to 1/20.

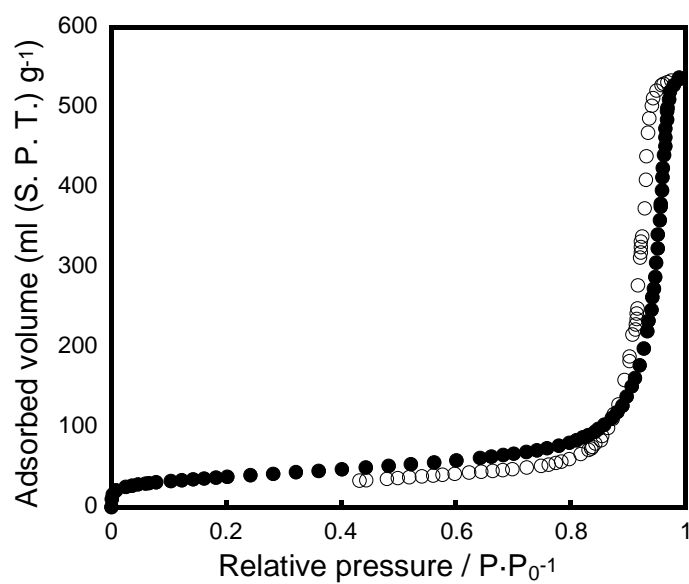


Figure 5.8 N₂ adsorption (closed circles) and desorption (opened circles) isotherms of the as-synthesized HAp nanocrystals.

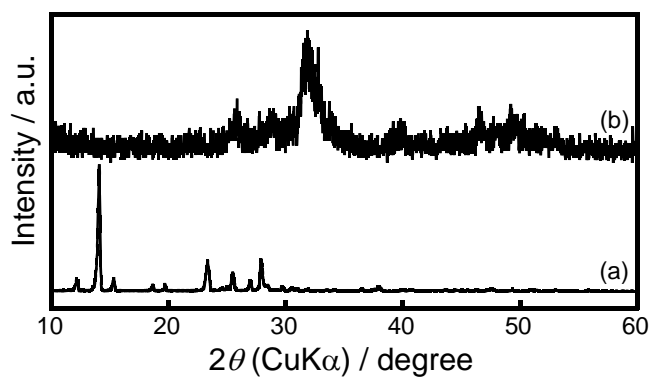


Figure 5.9 XRD patterns of the (a) 8Hq and (b) HAp nanocrystals milled by a force of 175 mN for 3 h.

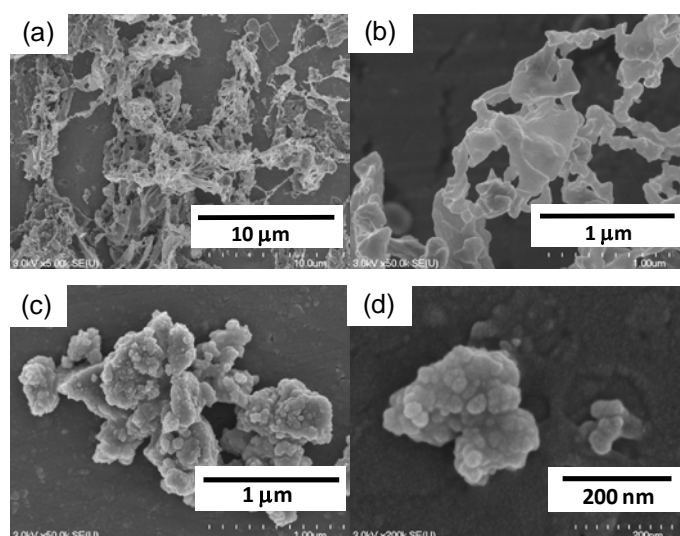


Figure 5.10 FE-SEM images of the (a, b) 8Hq and (c, d) HAp milled by a force of 175 mN for 3 h, and the right-side images (b, d) are magnified from the left-sides (a, c).

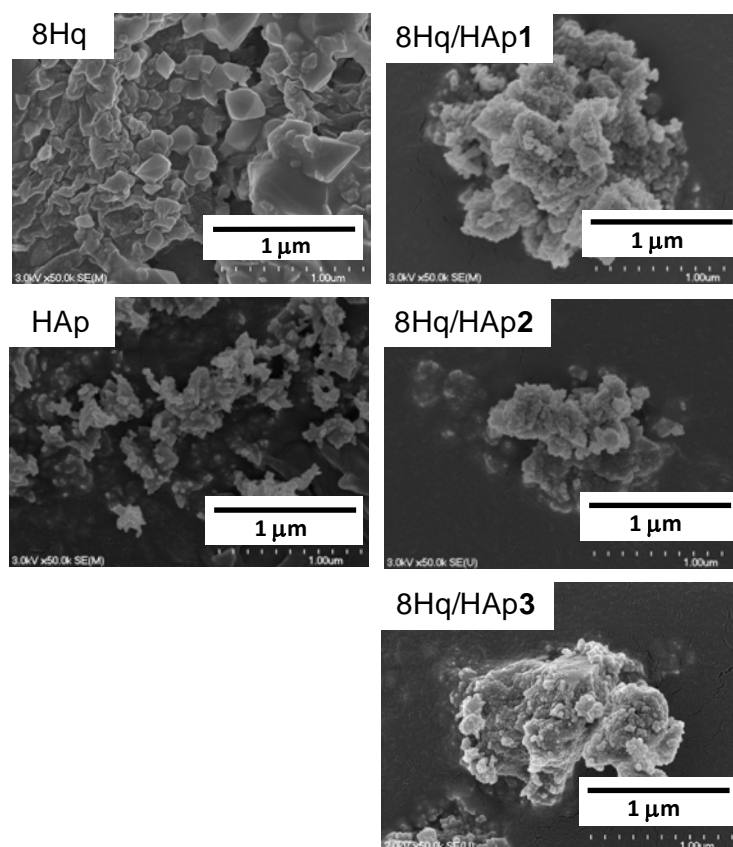


Figure 5.11 FE-SEM images ($\times 50.0$ k) of the 8Hq and HAp, and the hybrid nanocrystals prepared by the different milling forces.

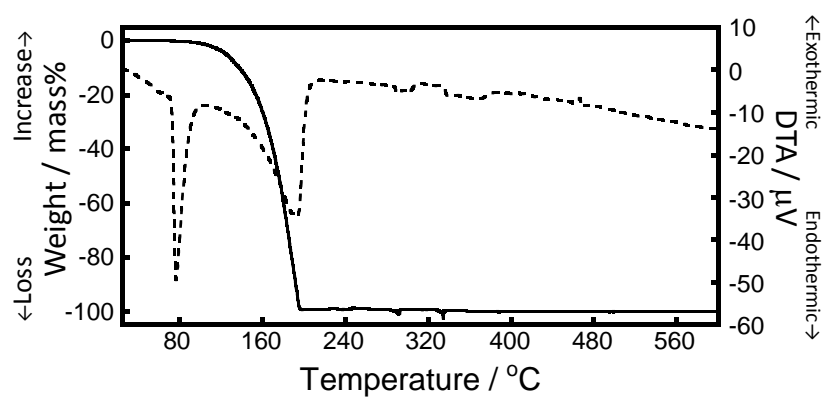


Figure 5.12 TG-DTA curves (solid lines: TG curves, dashed lines: and DTA curves) of the 8Hq milled by a force of 175 mN.

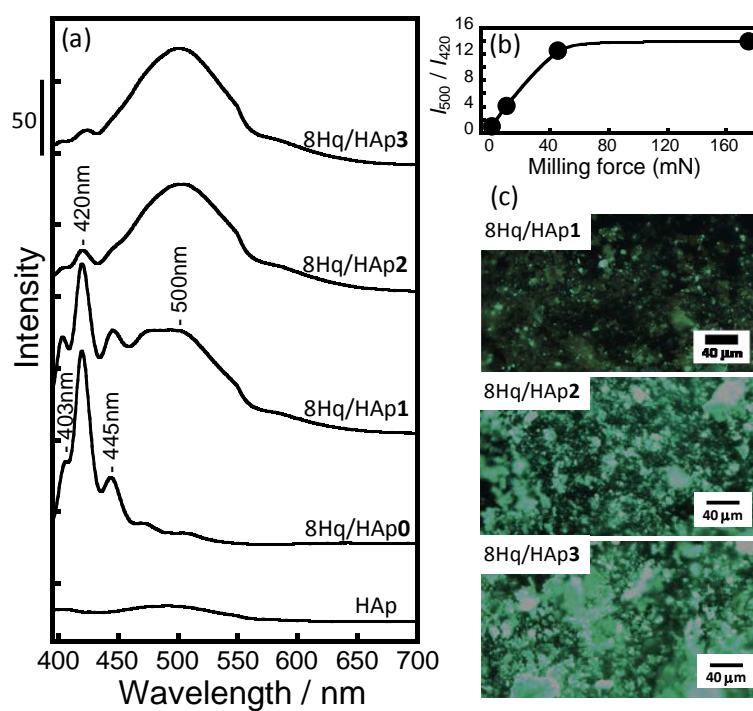


Figure 5.13 (a) photoluminescence spectra of the HAp, the hybrid nanocrystals prepared by the different milling forces, and (b) the change in the I_{500}/I_{420} value vs. the milling force. (C): fluorescent microscope images of the hybrid nanocrystals prepared by the different milling forces.

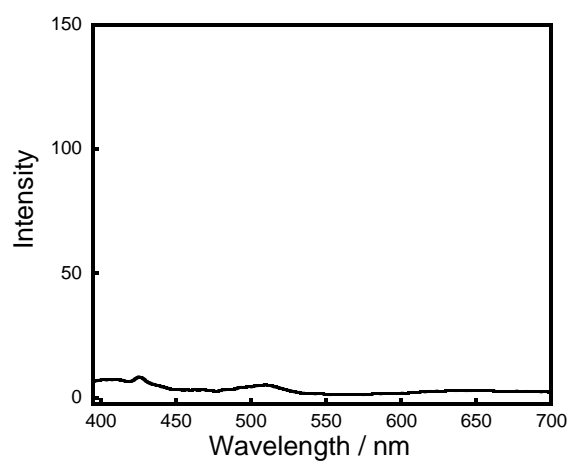


Figure 5.14 Photoluminescence spectrum of the 8Hq milled by a force of 175 mN.

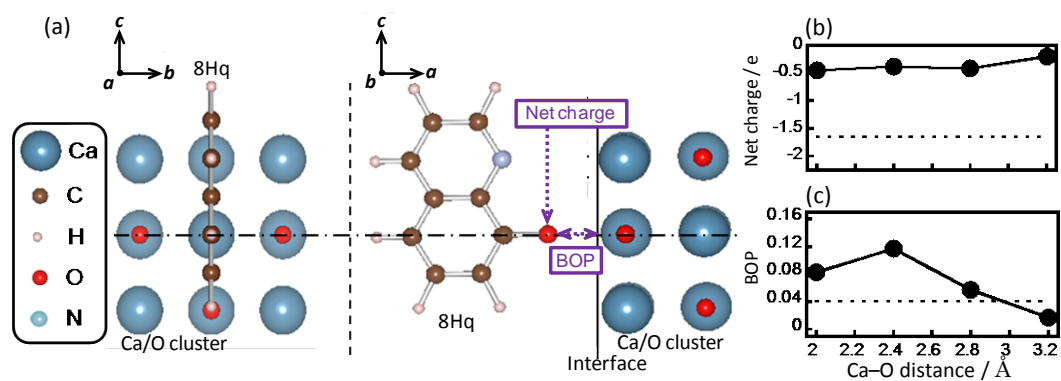


Figure 5.15 (a): the possible interfacial schemes of the approaching models of 8Hq onto the Ca surface. (b) the changes in the net charge of the O atom of 8Hq and the (c) BOP between the O atom of 8Hq and Ca atom, which were calculated by the DV-X α method. The dashed line indicates the O atom of the Ca/O cluster.

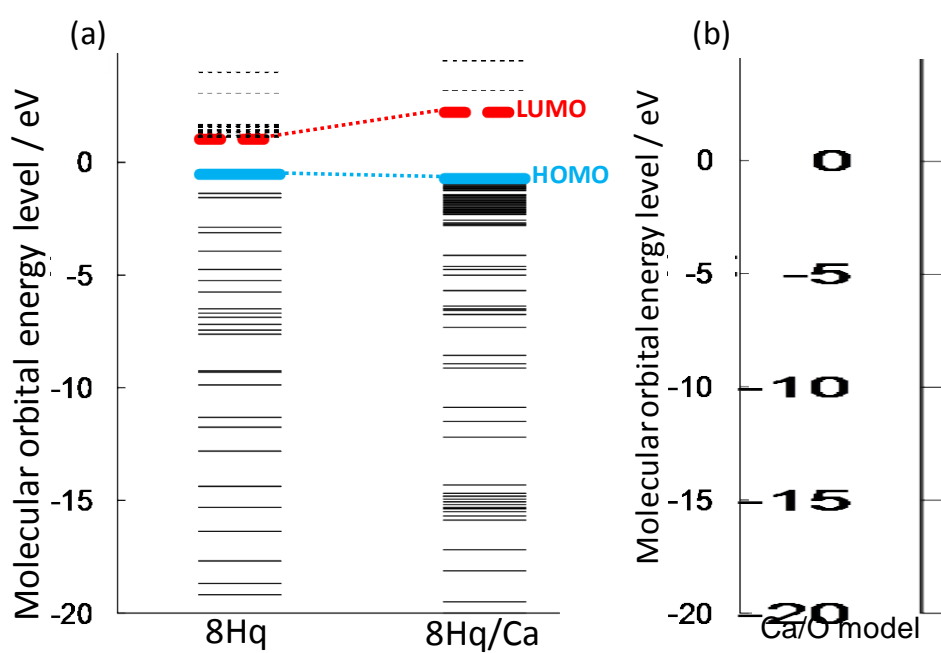


Figure 5.16 Molecular orbital energy levels of (a) the 8Hq and 8Hq/Ca conjugation models, and (b) the Ca/O cluster model.

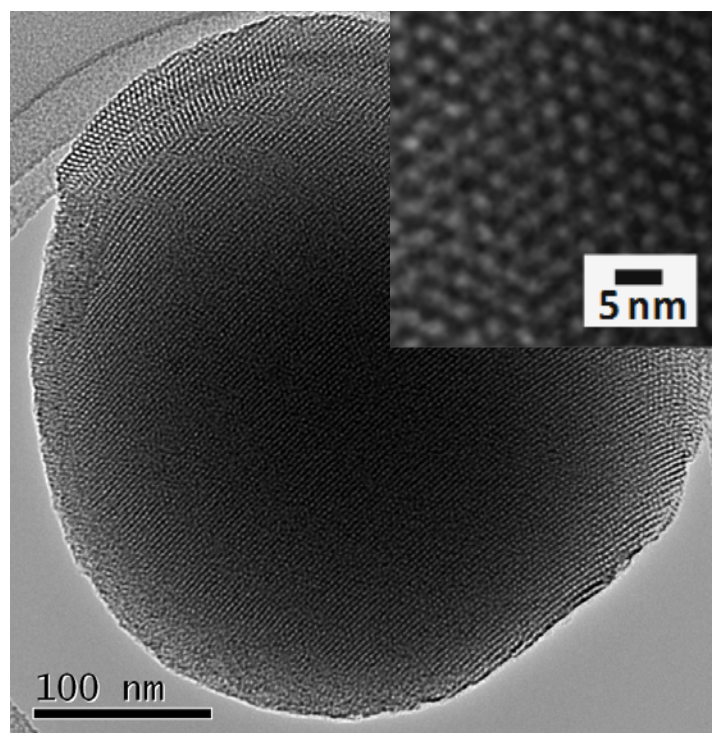


Figure 5.17 TEM image (Inset: magnified image) of a solvent-extracted SNPS nanosphere. The images indicate that the cylindrical pores were homogeneously formed on the particle surfaces, the pore diameter was estimated to be 2.3–2.7 nm and the pore wall thickness was 0.6–1.0 nm.

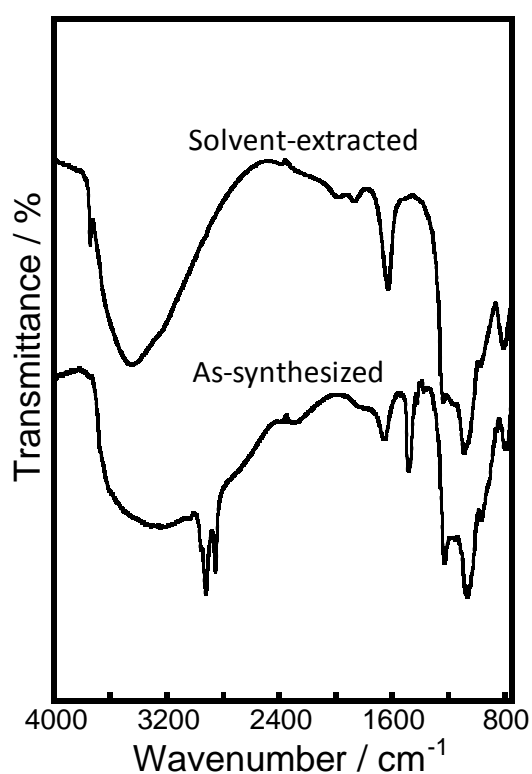


Figure 5.18 FT-IR spectra of the as-synthesized and solvent-extracted SNPS nanospheres. The bands at around 1070 and 1225 cm^{-1} originated from the Si–O–Si asymmetric and symmetric stretching. The bands at around 795 and 960 cm^{-1} are assigned to the Si–OH stretching. The several bands at around 1480, 2854 and 2925 cm^{-1} assigned to the C–H stretching and bending in the CTAB molecules clearly disappeared by the solvent-extraction, indicating the complete removal of the surfactant.

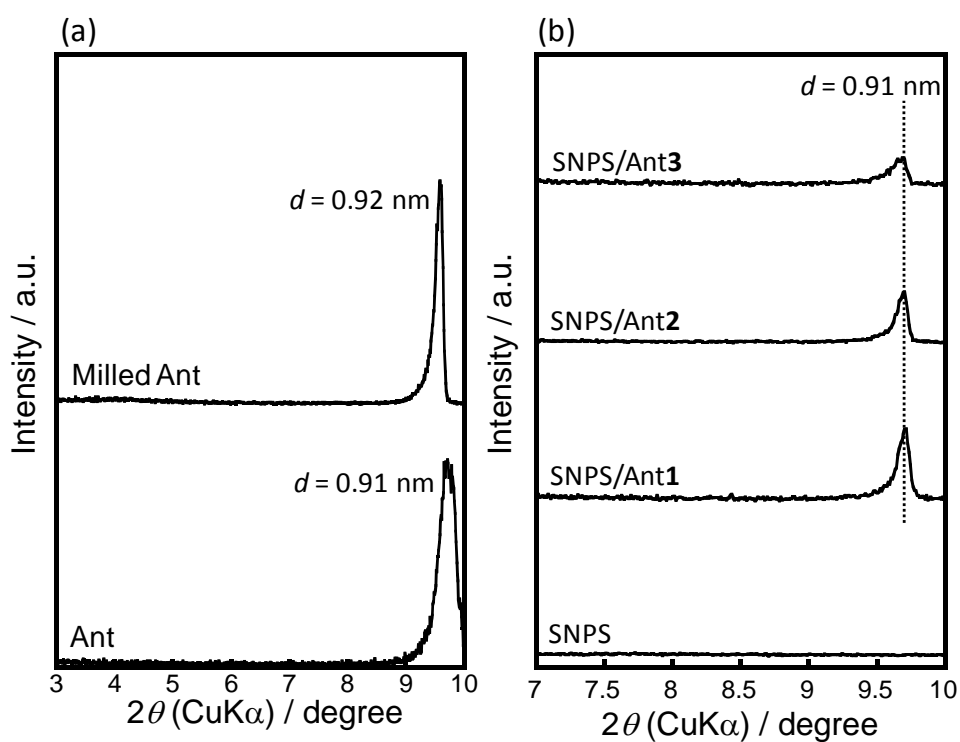


Figure 5.19 XRD patterns in the higher degree regions of (a) the Ant crystal with and without the milling at a force of 174 mN, and (b) the SNPS, SNPS/Ant1, SNPS/Ant2 and SNPS/Ant3.

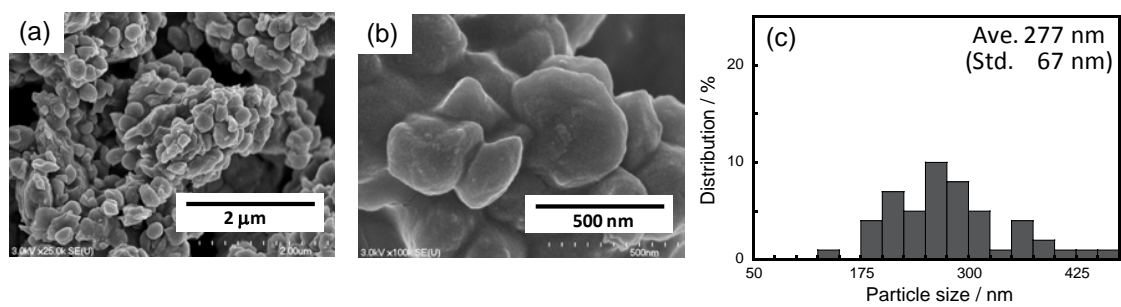


Figure 5.20 FE-SEM images ((a): $\times 25.0$ k, (b): $\times 100$ k) of the SNPS alone milled at a force of 174 mN, and the particle size distribution.

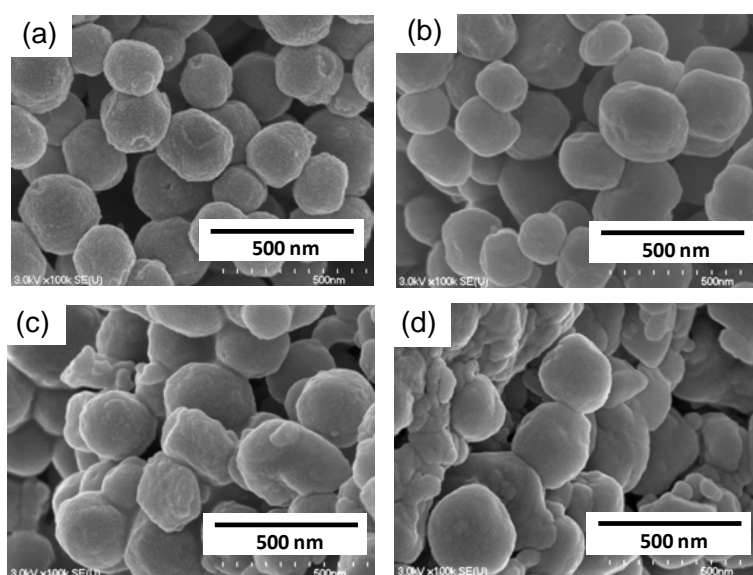


Figure 5.21 FE-SEM images ($\times 100$ k) of the (a) SNPS, (b) SNPS/Ant1, (c) SNPS/Ant2 and (d) SNPS/Ant3.

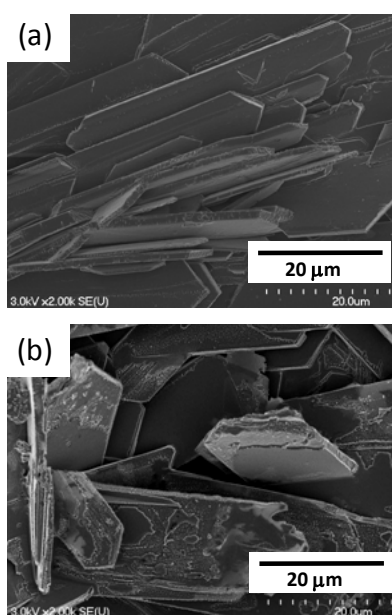


Figure 5.22 FE-SEM images of the Ant crystal (a) before and after the milling at a force of 174 mN.

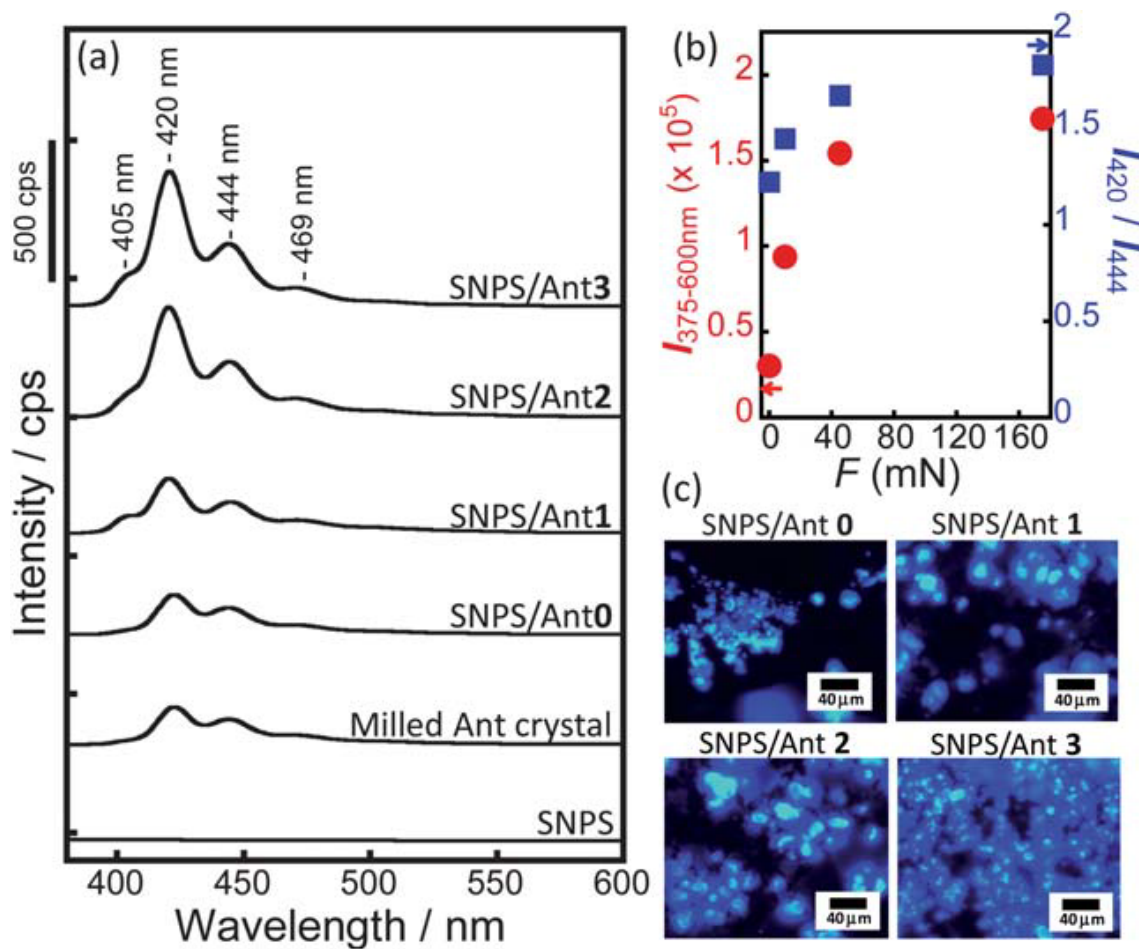


Figure 5.23 (a) Luminescence spectra of the SNPS, the milled Ant crystal (174 mN), SNPS/Ant0 (0 mN), SNPS/Ant1 (12 mN), SNPS/Ant2 (49 mN) and SNPS/Ant3 (174 mN) and (b) the $I_{375-600}$ (●) and I_{550}/I_{611} (■) changes vs. the milling force (F), and (c) the luminescence microscope images.

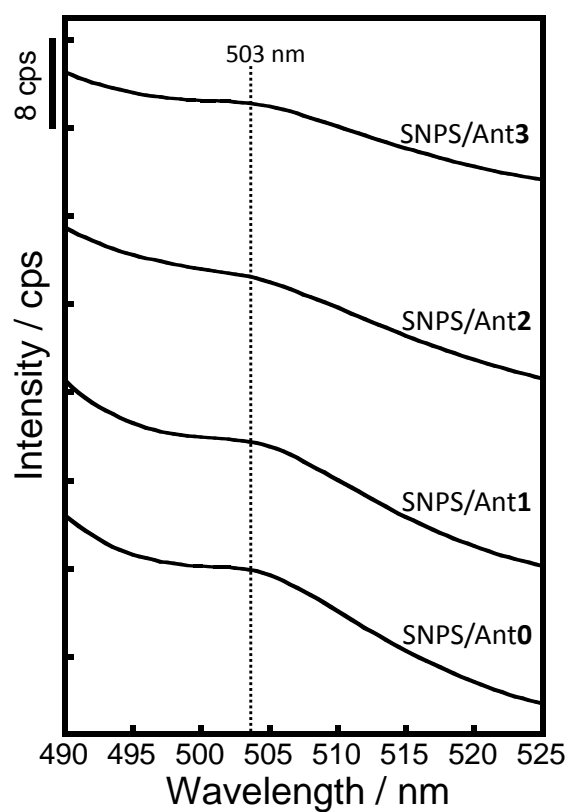


Figure 5.24 Photoluminescence spectra of the SNPS/Ant0 SNPS/Ant1, SNPS/Ant2 and SNPS/Ant3 at around the weak peak of 503 nm.

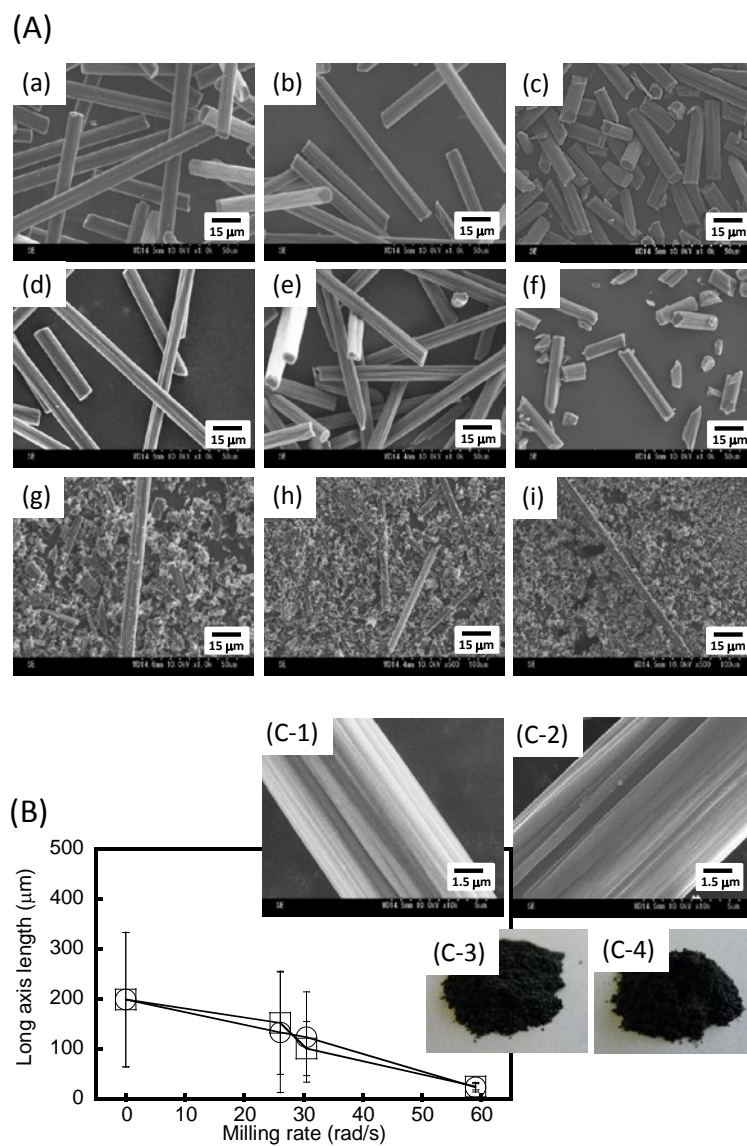


Figure 5.25 (A) FE-SEM images of the composite fibers milled using the different ball diameters ((a-c) 4.0 mm, (d-f) 6.5 mm, and (g-i) 9.8 mm) at the rates of ((a, d, g) 26.1 rad/s, (b, e, h) 30.5 rad/s, and (c, f, i) 59.1 rad/s), and (B) the changes in the long axis length of the composite fibers and the (C-1 and C-2) FE-SEM surface images and (C-3 and C-4) photographs of the composite fibers milled using the different ball diameters (circles, C-1 and C-3) of 4.0 mm and (squares, C-2 and C-4) 6.5 mm at the rate of 59.1 rad/s.

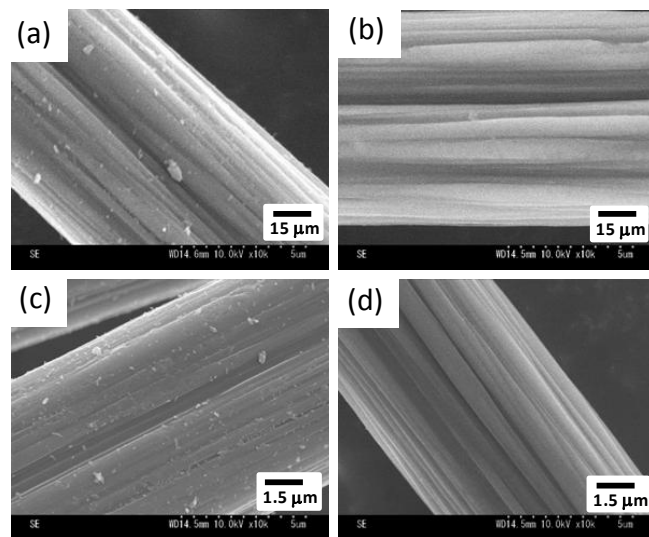


Figure 5.26 FE-SEM surface images of the milled composite fibers using the ball size of (a, b) 4.0 mm and (c, d) 6.5 mm at the rates of (a, c) 26.1 rad/s and (b, d) 30.5 rad/s.

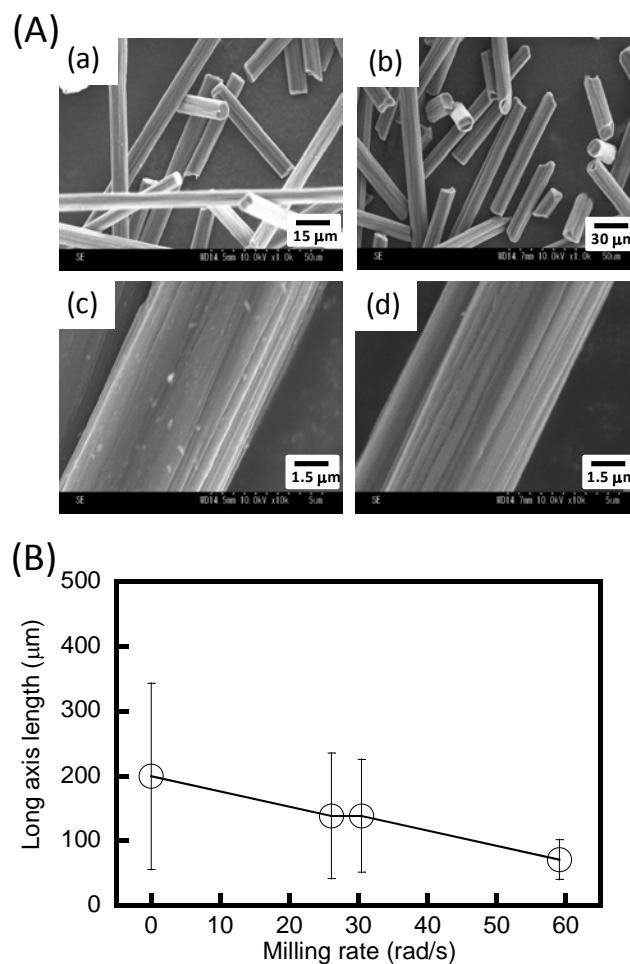


Figure 5.27 (A) FE-SEM surface images of the composite fibers milled using α -alumina balls with the diameter of 4.0 mm at the rates of (a, c) 26.1 rad/s and (b, d) 59.1 rad/s, and (B) the change in the long axis length of the fibers.

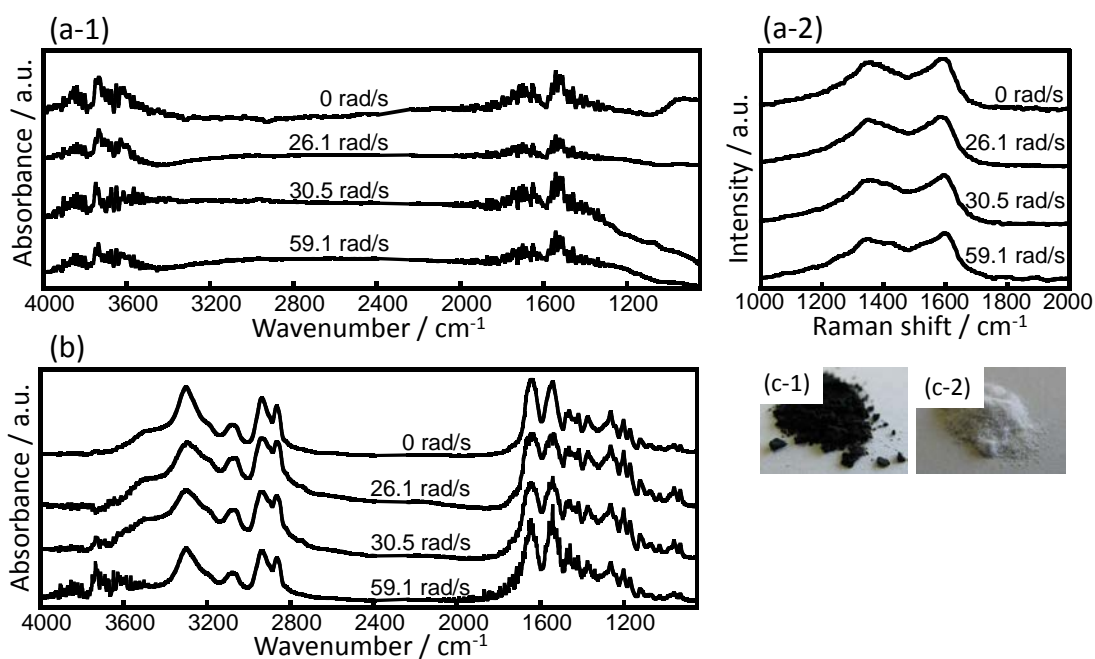


Figure 5.28 (a-1 and b) FT-IR spectra and (a-2) Raman spectra of the (a-1 and a-2) CF and (b) N6 alone with the milling using the ball diameter of 6.5 mm at the different rates, and (c-1 and c-2) photographs of the (c-1) CF and (c-2) N6 after the milling with the ball diameter of 6.5 mm at the rate of 59.1 rad/s.

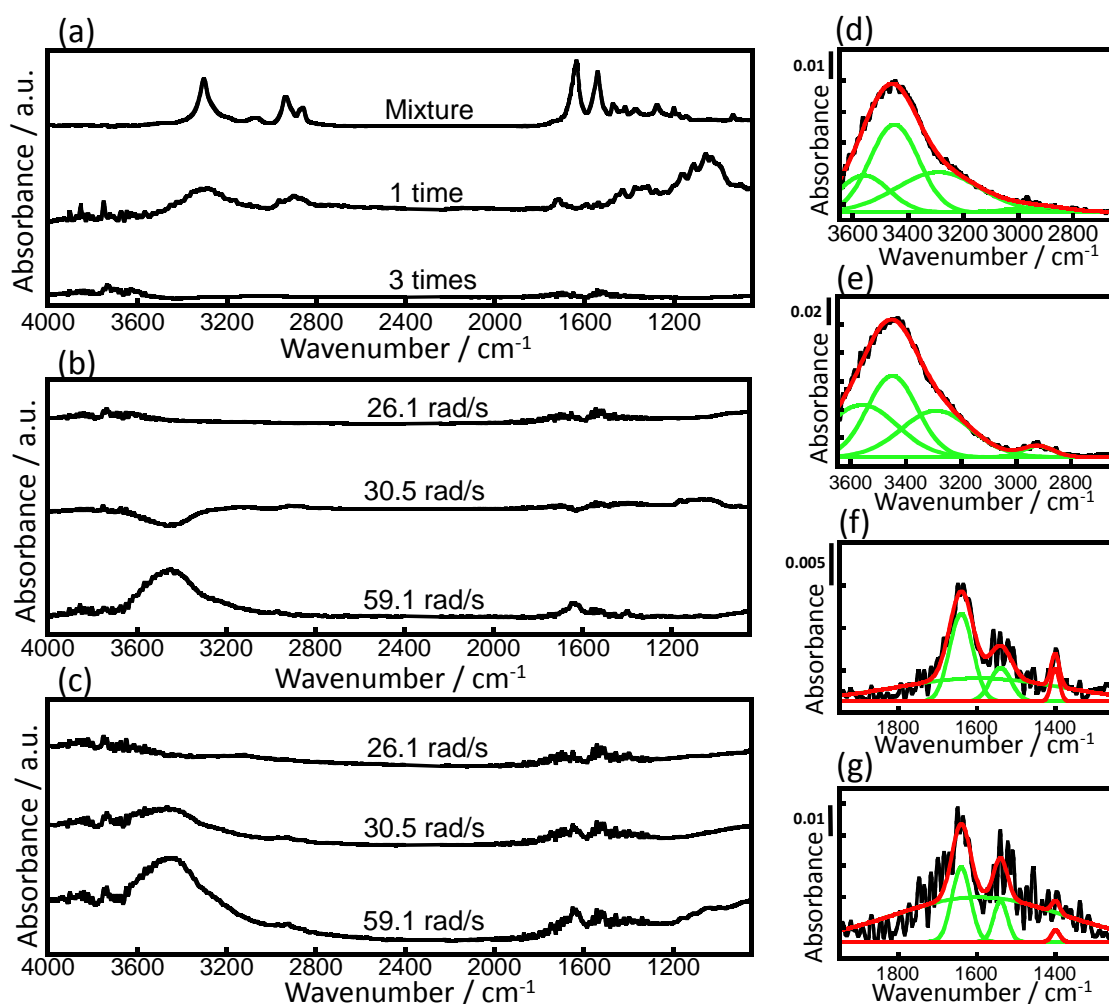


Figure 5.29 (a) FT-IR spectra of the mixtures of the N6 and CF without milling and then washed 1 time and 3 times, and (b and c) FT-IR spectra of the composite fibers milled with the ball diameters of (b) 4.0 mm and (c) 6.5 mm at the different rates and then washed 3 times. The curve fitting results of the FT-IR spectra at the (d, e) higher and (f, g) lower wavenumber regions of the composite fibers after the milling with the ball diameters of (d, f) 4.0 mm and (e, g) 6.5 mm at the rate of 59.1 rad/s.

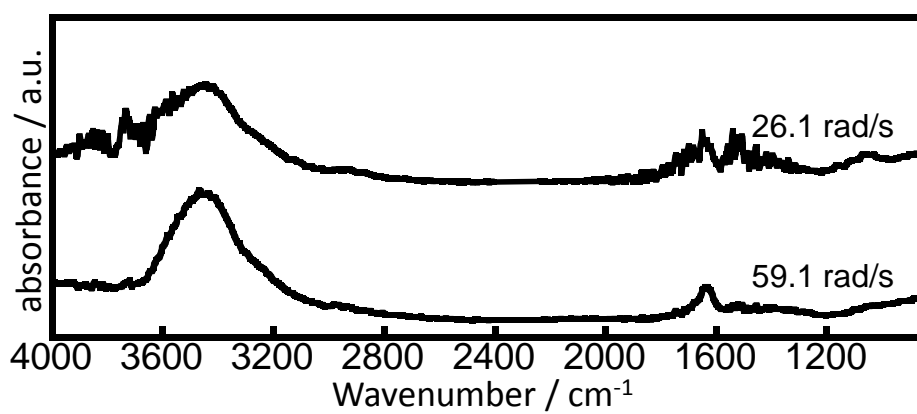


Figure 5.30 FT-IR spectra of the composite fibers milled using the α -alumina ball with the diameter of 4.0 mm at the rates of 26.1 rad/s and 59.1 rad/s.

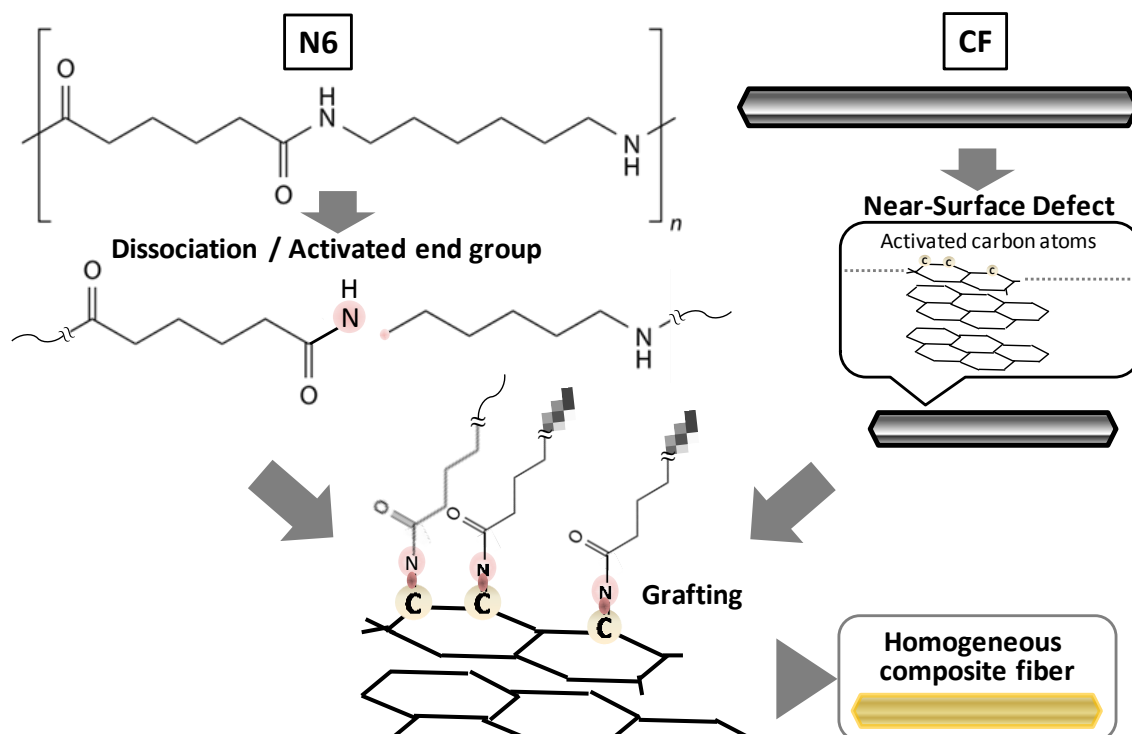


Figure 5.31 Possible interfacial mechanism of the simultaneous dissociation of N6 and surface defects on CF by the milling, and the subsequent formation of the interfacial bondings.

第六章

総括

6-1 総括

鉄粒子は、その表面の鉄-酸素化合物をメカノケミカル反応によって活性化することにより、炭素系材料(黒鉛)と相互作用し、接合界面を形成する。炭素系材料と鉄粒子の接合界面を形成・制御するためには、メカノケミカル反応で形成される鉄-酸素化合物の構造と機能を理解し、さらに、炭素系材料との相互作用を理解することが不可欠である。

本研究では、メカノケミカル反応で形成した鉄-酸素化合物について、その構造と機能を解明し、その酸素原子が炭素系材料との結合に寄与する機構を解明することが必要と考え、鉄-酸素化合物を介した炭素系材料と鉄粒子の界面の形成過程を3段階(①メカノケミカル反応による鉄-酸素化合物の形成、②炭化水素との相互作用、③炭素系材料(黒鉛)との結合形成)に分けて分析・評価し、異種材料の接合に関わる界面の構造と物性を解明し、メカノケミカル反応による炭素-金属ヘテロ界面を形成するとともに、その基礎原理を応用して炭素-有機ヘテロ界面を形成することを目的とした。

第一章「序論」では、粉末冶金法のための黒鉛と鉄の複合粒子を例として、接合界面形成法の現状と課題を列挙し、酸化層中の酸素原子をバインダとした異種材料間の接合界面形成の意義と方法を示した。その酸化層の形成法として、粒子間へ作用するせん断力が誘起する“メカノケミカル反応”を取り上げて、その反応の原理・手法・特長を示すとともに、メカノケミカル反応による異種材料間の界面化学結合状態を明らかにし、接合界面創出法を確立する本論文の目的について記述した。

第二章では、メカノケミカル酸素反応によって、鉄粒子表面に酸化層を形成した。不活性雰囲気中で、粉碎平衡状態の鉄マイクロ粒子を作製して、逐次的な酸化雰囲気中での粉碎によって、その表面に酸化層を形成した。粉碎平衡の鉄マイクロ粒子は、平均粒径 5.3 μm の均一な粒状形状で、粉碎による微細化・塑性変形が無く、ひずみを内在した。次いで酸化雰囲気中で粉碎することによって、粒子表面に Fe_3O_4 あるいは $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ に類似した構造の酸化層(膜厚 1.79 nm のナノ薄膜)が形成され、その酸化層中の酸素原子には不対電子が

存在し、その量は 13.3 nmol/m^2 で、膜厚の増加とともに減少し、その膜厚はせん断力によって制御できることを見出した。

第三章では、第二章で作製した、酸化層を表面に有する鉄粒子を用いて、酸化層による炭化水素分子の C-H 結合の切断作用を明らかにした。メタン分子を反応プローブとし、酸化層の C-H 結合への作用を評価し、酸化層中の酸素原子がメタン分子の C-H 結合の切断に効率的に寄与することを見出した。すなわち、メタン分子は酸化層中の酸素原子への吸着・解離・酸化が生じて、界面に $\text{Fe}^+\text{O-CH}_3$ 結合を形成し、水素分子が生成することを明らかにした。一方、鉄原子に対しては、メタン分子は吸着して解離しないことがわかった。DV-X α 分子軌道計算法による反応の解析結果は、実験結果をよく支持した。

第四章では、第三章で見出した、鉄粒子表面の酸化層における C-H 結合の切断と界面化学結合形成に着目して、表面に酸化層を持つ鉄粒子と黒鉛を粉碎して、界面反応プロセスを評価し、接合界面創出法を確立した。すなわち、酸素原子によって、黒鉛の構造のエッジ面に存在する C-H 結合の切断および水素原子の解離が生じて、黒鉛と表面酸化層の界面へ金属-酸素-炭素結合が形成することを見出した。その黒鉛の酸化、及び黒鉛と表面酸化層の結合形成機構は、DV-X α 分子軌道計算法による解析からも支持されることを示した。得られた鉄/黒鉛複合粒子は、従来の有機バイндаを介して接合した粒子と比べて、振動試験による黒鉛の脱落量が 1/8 にまで低減されることを示し、酸化層の酸素原子を介した接合界面創出法を確立し、有用性を示した。

第五章では、第四章で見出した、メカノケミカル反応による炭素材料とのヘテロ界面接合技術の応用範囲を考察した。炭素繊維強化樹脂の創製を目指して、炭素繊維表面と有機高分子である熱可塑性樹脂 (ナイロン 6) の界面接合技術へ適用できることを見出した。すなわち、せん断力によって、炭素繊維表面では、炭素原子の構造への欠陥形成によってラジカル種が形成され、ナイロン表面では主鎖 C-N 結合の切断が誘起され、ラジカル種が形成されて、両者の反応によって化学結合を形成することを示し、その界面結合は炭素-酸素-炭素結合であることを明らかにした。

以上のように、本学位論文では、メカノケミカル反応によって異種材料間の接合界面創出法を確立することを目的として行われた。最初に鉄粒子を酸素雰囲気中で粉碎し、鉄粒子表面に不対電子を有する酸化層を導入した。次に、その酸化層中の酸素原子が、炭化

水素の C-H 結合を効率よく切断することを見出した。炭化水素の C-H 結合に対する酸化層の相互作用は、黒鉛の構造のエッジ面に存在する C-H 結合の切断にも有効であり、酸化層と黒鉛の界面では水素原子が解離し、界面・金属-酸素-炭素結合が形成されることを見出した。以上の界面反応機構を応用し、炭素材料と有機高分子を界面・炭素-窒素-炭素結合によって接合する方法を確立した。すなわち、本論文はメカノケミカル反応によって材料の表面層の構造と化学結合を制御することで、化学結合の切断と異種原子の化学結合形成を誘起・制御し、炭素と金属あるいは有機材料の接合技術を確立したもので、粉体プロセスへの波及が期待される。

6-2. 課題と展望

本論文では、鉄-酸素化合物を介した炭素系材料と鉄粒子の界面の形成過程を 3 段階に分けて分析・評価し、炭素材料と鉄粒子の界面に化学結合による接合界面を形成するとともに、その形成原理が、炭素材料と有機高分子の接合界面形成にも応用できることを見出した。

第二章では、膜厚が数原子スケールの酸化層を形成することで、その内部に不対電子を有する酸素原子が形成されることを見出した。ここでは、炭化物、窒化物、フッ化物等の異なる化合物のメカノケミカル活性化機構の解明が課題である。これにより種々の無機セラミックスの表面改質技術の創出に貢献できる。

第三章では、異なる炭化水素種と、不対電子を有する酸化層の反応性の違いを解明し、活性酸素の C-H 結合の活性化機構を詳細に明らかにすることが課題である。これにより、不対電子を有する酸化層が、種々の炭化水素化合物に誘起する、エタノールなどへの工業的に重要な化合物への各種転換反応に貢献することができる。

第四章では、不対電子を有する酸化層を介した炭素材料と鉄粒子の接合界面形成法を確立した。これを踏まえ、実用化に向けた工業的な課題を解決する必要がある。まず、焼結後の鉄鋼材料の黒鉛濃度の均一性が製品仕様を満足する必要がある。図 6.1(a)に示すように、黒鉛と鉄粒子の一次元配列モデルを想定し、さらに黒鉛と鉄が接触しているモデルとして、焼結中の黒鉛の拡散を検討した。図 6.1(b)に、焼結温度を 1000 °C とし、拡散係数を $4.2 \times 10^{-4} \text{ } \mu\text{m}^2/\text{s}$ [1] として、拡散方程式から炭素の分布を計算した結果を示す。100 秒で炭

素濃度の差は、鉄マイクロ粒子の平均粒径 5.3 mm の範囲において、4 % であり、JIS G 4051 で定められる 13 % と比較して充分小さく、製品仕様を満足すると考えられるが、今後実機での確認が必要である。また、バインダとなる酸化層が製品に悪影響を与えることも考えられる。その対策としては、水素還元雰囲気中での焼結が考えられる。水素の拡散係数は $2.2 \times 10^4 \mu\text{m}^2/\text{s}$ [2] と高く、焼結中は鉄中を容易に拡散する。従って、図 6.2 に示すように、水素は酸化層に到達し、酸化層を金属鉄に還元すると考えられるが、同様に実機での確認が必要である。

第五章では、メカノケミカル手法による界面構造の制御によって、炭素系材料と種々の有機化合物の界面機能型の機能材料を創出した。ここでは、本手法の工業的な応用が課題である。これにより、溶剤を使わない、環境親和性の高いプロセスである点を活かした、新しい機能材料創出プロセスの創出に貢献できる。特に、既往の炭素繊維と熱可塑性樹脂の界面結合形成技術は、樹脂の種類ごとに、プロセスを最適化する必要があり、この種類を問わず、汎用的に界面結合形成を実現できる本手法は、CFRP の普及に伴い、増大が予想されるリサイクル炭素繊維の表面処理技術として応用が期待される。

6-3. 参考文献

- [1] Lord, A. E., Beshers, D. N. *Acta Metallurgica* **1966**, *14*, 1659–1672.
- [2] Barlow, R., Grundy, P. J. *J. Mater. Sci.* **1969**, *4*, 797–801.

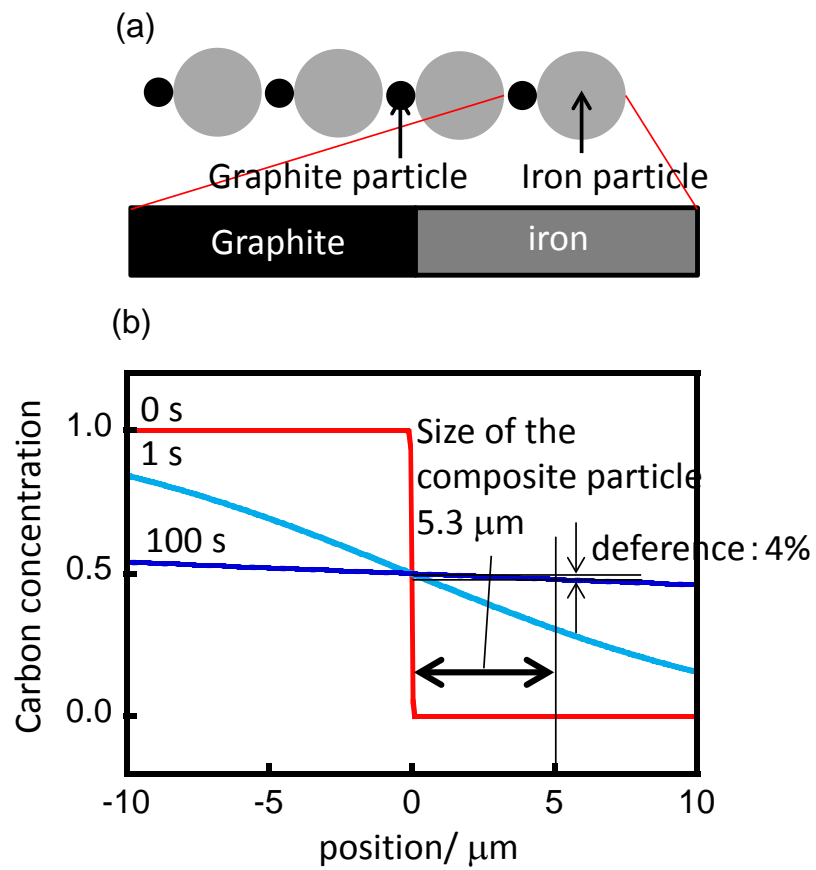


Figure 6.1 (a) Calculation model of the diffusion and (b) calculated result of the graphite diffusion in the iron particle during sintering process

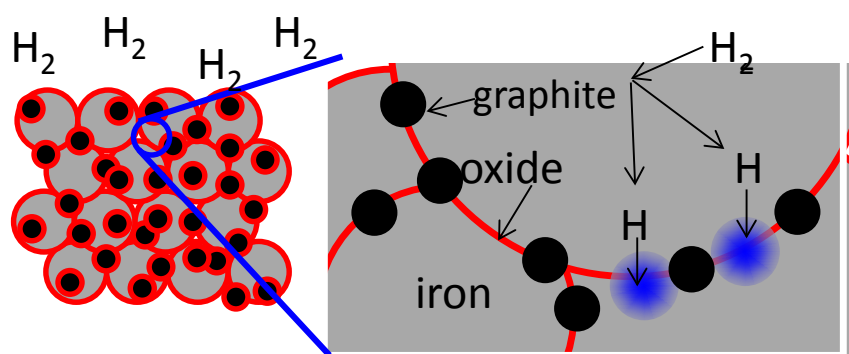


Figure 6.2 Schematic illustration of the hydrogen diffusion in the composite particles during sintering process in hydrogen atmosphere

研究業績

1. 学術論文：11報 [査読あり] (内 印刷済10報、印刷中1報)
1. Satoshi Motozuka, Motohiro Tagaya, Tomohiko Yoshioka, Masami Nishikawa, Toshiyuki Ikoma, Masahiko Morinaga, Junzo Tanaka, “Efficient Methane Reactions on Force-Activated Oxygen Atoms on Iron Particle” *Journal of Physical Chemistry C.*, 117, 16104–16118 (2013). $IF_{2011}=4.805$ [第3章]
2. Satoshi Motozuka, Motohiro Tagaya, Toshiyuki Ikoma, Hiroshi Nishiyama, Masami Nishikawa, Sadaki Samitsu, Tomohiko Yoshioka, Junzo Tanaka, “Effective Functionalization of Disordered Oxide Lattices on Iron Particle Surfaces Using Mechanochemical Reactions.” *Journal of Physical Chemistry C.*, 117, 9908–9919 (2013). $IF_{2011}=4.805$ [第2章]
3. Satoshi Motozuka, Motohiro Tagaya, Yuji Hotta, Masahiko Morinaga, Toshiyuki Ikoma, Tsuyoshi Honma, Toshiyuki Daimon, Junzo Tanaka, “Mechanochemical Fabrication of Carbon Fiber/Nylon-6 Composites with Interfacial Bondings.” *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(5), 2182–2189 (2013). $IF_{2011}=2.237$ [第5章]
4. Satoshi Motozuka, Motohiro Tagaya, Masahiko Morinaga, Toshiyuki Ikoma, Tomohiko Yoshioka, Junzo Tanaka, “Methane Adsorption and Dissociation on Mechanochemically-activated Iron Surfaces.” *International journal of Powder Metallurgy*, 48(6), 21–29 (2012). $IF_{2011}=0.627$ [第3章]
5. Satoshi Motozuka, Motohiro Tagaya, Toshiyuki Ikoma, Tomohiko Yoshioka, Zhefeng Xu, Masahiko Morinaga, Junzo Tanaka, “Mechanochemical Fabrication of Iron-graphite Composites.” *Journal of Composite Materials*, 47, 10, 1241–1246 (2012). $IF_{2011}=1.068$ [第4章]
6. Satoshi Motozuka, Motohiro Tagaya, Toshiyuki Ikoma, Tomohiko Yoshioka, Zhefeng Xu, Junzo Tanaka, “Preparation of Copper-graphite Composite Particles by Milling Process.” *Journal of Composite Materials*, 46, 22, 2829–2834 (2012). $IF_{2011}=1.068$ [第4章]
7. Motohiro Tagaya, Satoshi Motozuka, Toshiyuki Ikoma, Junzo Tanaka, “Mechanochemical Preparation of 8-Hydroxyquinoline/Hydroxyapatite Hybrid Nanocrystals and Their Photofunctional Interface.” *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51, 11294–11300 (2012). $IF_{2011}=2.237$ [第6章]
8. Motohiro Tagaya, Satoshi Motozuka, Toshiyuki Ikoma, Junzo Tanaka, J. “Efficient Incorporation of Monomeric Anthracene into Nanoporous Silica/Surfactant Nanocomposite Spheres Using a Mechanochemical Solid State Reaction.” *Journal of Materials Chemistry*, 22, 18741–18743 (2012). $IF_{2011}=5.970$ [第6章]
9. Motohiro Tagaya, Toshiyuki Ikoma, Tomohiko Yoshioka, Satoshi Motozuka, Zhefeng Xu,

- Minami, F.; Junzo Tanaka, “Synthesis and Luminescence Properties of Eu(III)-doped Nanoporous Silica Spheres.” *Journal of Colloid and Interface Science*, 363, 456–464 (2011). *IF*₂₀₁₁=3.070 [第 6 章]
10. Motohiro Tagaya, Toshiyuki Ikoma, Tomohiko Yoshioka, Satoshi Motozuka, Fujio Minami, Junzo Tanaka, “Efficient Synthesis of Eu(III)-Containing Nanoporous Silicas.” *Materials Letters*, 65, 2287–2290 (2011). *IF*₂₀₁₁=2.307 [第 6 章]
 11. 本塚 智, 多賀谷 基博, 堀田 裕司, 森永 正彦, 田中 順三, “リサイクル可能な高強度 CFRP 創出のための炭素繊維と高分子樹脂の界面接合技術” *マテリアルインテグレーション*, 26(2), 16–22 (2013). [第 5 章]
2. 国際会議論文集：1 報 [査読あり]
 1. Zhefeng Xu, Toshiyuki Ikoma, Tomohiko Yoshioka, Motohiro Tagaya, Satoshi Motozuka, Rena Matsumoto, Toshimasa Uemura, Junzo Tanaka, “Effect of Glutaraldehyde on Properties of Membranes Prepared from Fish Scale Collagen.” *Materials Research Society (MRS) Proceedings*, 1418, mrsf11-1418-mm06-04 (6 pages).
 3. 特許 1 件 (公開中 1 件)
 1. 榎本昭夫、本塚 智 「ナトリウム-硫黄電池の陽極モールドの製造装置及びその製造方法」特開 2008-152961 (出願人：日本碍子株式会社、公開日：平成 20 年 7 月 3 日)
 4. 紀要・研究会会報 5 報
 1. 本塚 智、多賀谷 基博、生駒 俊之、吉岡 朋彦、森永 正彦、田中 順三「ヒドロキシキノリン/アパタイト複合ナノ結晶の光機能界面のメカノケミカル創出」第 25 回 DV-Xα 研究会会報、25, pp92–94 (2012).
 2. 多賀谷 基博、生駒 俊之、吉岡 朋彦、許 哲峰、本塚 智、田中 順三「蛍光多孔質シリカナノ粒子の葉酸分子修飾と細胞可視化」第 25 回 DV-Xα 研究会会報、25, pp62–64 (2012).
 3. 本塚 智、大門 叡典、多賀谷 基博、森永 正彦、生駒 俊之、吉岡 朋彦、田中 順三「酸化鉄ナノ層を有する鉄マイクロ粒子とメタンのメカノケミカル反応と DV-Xα法による界面結合状態の解明」第 25 回 DV-Xα 研究会会報、25, pp53–55 (2012).
 4. 本塚 智、伊藤 悠介、多賀谷 基博、森永 正彦、生駒 俊之、吉岡 朋彦、佐藤 公泰、堀田 裕司、田中 順三「金属とメタンのメカノケミカル反応と DV-Xα 法による界面結合状態の解明」第 24 回 DV-Xα 研究会会報、24, pp92–94 (2011).
 5. 本塚 智、多賀谷 基博、生駒 俊之、吉岡 朋彦、佐藤 公泰、堀田 裕司、田中 順三「メカノケミカル反応による水酸アパタイトナノ結晶と有機分子の複合化と DV-Xα 法による界面結合状態の解明」第 24 回 DV-Xα 研究会会報、24, pp153–156 (2011).

4. 国際会議発表：14件

1. Satoshi Motozuka, Motohiro Tagaya, Toshiyuki Ikoma, Tomohiko Yoshioka, Zhefeng Xu, Junzo Tanaka, “Mechanochemical Preparation of Photofunctional 8-Hydroxyquinoline/Hydroxyapatite Hybrid Nanocrystals” [発表番号: PP-091] *The 7th International Conference on Science and Technology for Advanced Ceramics (STAC-7)*, 2013年6月 (Yokohama, Japan).
2. Motohiro Tagaya, Toshiyuki Ikoma, Tomohiko Yoshioka, Zhefeng Xu, Satoshi Motozuka, Junzo Tanaka, “In Vitro Cytotoxicity of the Luminescent Nanoporous Silica Spheres for Cancer Imaging” [発表番号: PP-027] *The 7th International Conference on Science and Technology for Advanced Ceramics (STAC-7)*, 2013年6月 (Yokohama, Japan).
3. Motohiro Tagaya, Takaomi Kobayashi, Toshiyuki Ikoma, Tomohiko Yoshioka, Zhefeng Xu, Satoshi Motozuka, Junzo Tanaka, “Effective Segregation of Chitosan on Nanostructured Silica-Surfactant Composite Monoliths for Osteoblast Adhesion” [発表番号: PP-029] *The 7th International Conference on Science and Technology for Advanced Ceramics (STAC-7)*, 2013年6月 (Yokohama, Japan).
4. Motohiro Tagaya, Toshiyuki Ikoma, Tomohiko Yoshioka, Zhefeng Xu, Satoshi Motozuka, Junzo Tanaka, “Synthesis of Luminescent Nanoporous Silica Spheres for Targeting Cancer Cells” [発表番号: 1P-P-P28] *The 6th International Conference on Science and Technology for Advanced Ceramics (STAC-6)*, 2012年6月 (Yokohama, Japan).
5. Satoshi Motozuka, Kazuki Fukui, Motohiro Tagaya, Toshiyuki Ikoma, Tomohiko Yoshioka, Junzo Tanaka, “Formation of Interfacial Bonding between Iron and Graphite by Simple Milling Process” [発表番号: 1P-P-P28] *The 6th International Conference on Science and Technology for Advanced Ceramics (STAC-6)*, 2012年6月 (Yokohama, Japan).
6. Zhefeng Xu, Toshiyuki Ikoma, Tomohiko Yoshioka, Motohiro Tagaya, Satoshi Motozuka, Toshimasa Uemura, Junzo Tanaka, “Effect of Crosslinking Degrees on the Denaturation Temperature of Scaffold Membranes Prepared by from Fish Collagen” [発表番号: 1P-B-P63] *The 6th International Conference on Science and Technology for Advanced Ceramics (STAC-6)*, 2012年6月 (Yokohama, Japan).
7. Zhefeng Xu, Toshiyuki Ikoma, Tomohiko Yoshioka, Satoshi Motozuka, Rena Matsumoto, Toshimasa Uemura, Junzo Tanaka, “Effect of Glutaraldehyde Treatment on the Mechanical Properties of Transparent Membranes Prepared by Tilapia Fish-Scale Collagen” [発表番号: P-MON-A-258] *9th World Biomaterials Congress*, 2012年6月 (New International Convention and Exposition Center Chengdu Century City, Chengdu, China).
8. Satoshi Motozuka, Motohiro Tagaya, Toshiyuki Ikoma, Tomohiko Yoshioka, Zhefeng Xu, Junzo Tanaka, “Mechanochemical Control of Methane Adsorption and Dissociation on Newly-generated Iron Surfaces” [PHYS: Division of Physical Chemistry, Session: Single

- Molecules: Theory Meets Experiment, 発表番号: PHYS-433] *243th ACS National Meeting & Exposition*, 2012 年 3 月 (San Diego Convention Center, California, USA).
9. Satoshi Motozuka, Motohiro Tagaya, Toshiyuki Ikoma, Tomohiko Yoshioka, Zhefeng Xu, Junzo Tanaka, “Mechanochemically–controlled Incorporation of Anthracene into Silica–surfactant Nanostructures” [COLL: Division of Colloid and Surface Chemistry, Session: Basic Research in Colloids, Surfactants and Nanomaterials, 発表番号: COLL-707] *243th ACS National Meeting & Exposition*, 2012 年 3 月 (San Diego Convention Center, California, USA).
 10. Satoshi Motozuka, Motohiro Tagaya, Toshiyuki Ikoma, Tomohiko Yoshioka, Zhefeng Xu, Junzo Tanaka, “Mechanochemically–induced Interfacial Bonding Formation between 8–hydroxyquinoline and Hydroxyapatite Nanocrystals” [COLL: Division of Colloid and Surface Chemistry, Session: Fundamental Research in Colloid and Surface Science, 発表番号: COLL-237] *243th ACS National Meeting & Exposition*, 2012 年 3 月 (San Diego Convention Center, California, USA).
 11. Motohiro Tagaya, Toshiyuki Ikoma, Tomohiko Yoshioka, Zhefeng Xu, Satoshi Motozuka, Junzo Tanaka, “Folate–conjugated luminescent nanoporous silica spheres for bio–imaging” [COLL: Division of Colloid and Surface Chemistry, Session: Novel Surface Science Techniques Probing Solid–Liquid and Biological Interfaces, 発表番号: COLL-630] *243th ACS National Meeting & Exposition*, 2012 年 3 月 (San Diego Convention Center, California, USA).
 12. Zhefeng Xu, Toshiyuki Ikoma, Tomohiko Yoshioka, Motohiro Tagaya, Satoshi Motozuka, Rena Matsumoto, Toshimasa Uemura, Junzo Tanaka, “Effect of Glutaraldehyde on Properties of Collagen Fibril Membranes Prepared from Fish Scale Collagen” [発表番号: Symposium MM, MM6.4] 2011 Materials Research Society (MRS) Fall Meeting & Exhibit, 2011 年 11 月 (Hynes Convention Center, Boston, U.S.A.).
 13. Satoshi Motozuka, Motohiro Tagaya, Toshiyuki Ikoma, Tomohiko Yoshioka, Junzo Tanaka, “Fabrication of metal–graphite composite particles by milling process” [発表番号: 23pP125] *Joint Conference of the Fifth International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics and the 2nd International Conference on Advanced Materials Development and Integration of Novel Structured Metallic and Inorganic Materials (STAC5-AMDI2)*, 2011 年 6 月 (Yokohama, Japan).
 14. Nik Hisyamdin Muhd Nor, Seiji Yokoyama, Tatsuya Suzuki, Satoshi Motozuka, Tetsuya Shimomura, Junji Sasano, Masanobu Izaki, “Reaction between Carbon Dioxide and Mechanically Activated Metal Powder.” [発表番号: M271] *2010 IACSIT CHONGQING CONFERENCES*, 2010 年 9 月 (Chongqing, China).
5. 国内学会発表：19 件
1. 本塚 智 「メカノケミカル反応による鉄粒子表面酸化物層と機能化」[口頭発表, 発表

番号 : Award-05]

第26回DV-X α 研究会、2013年8月(龍谷大学 大宮キャンパス)

2. 本塚 智、多賀谷基博、森永正彦、生駒俊之、吉岡朋彦、許哲峰、田中順三「メカノケミカル合成法による鉄/グラファイト複合粒子の創出と接合界面の評価」[口頭発表, 発表番号 : 2C02]
日本セラミックス協会 2013 年年会、2013 年 3 月 (東京工業大学 大岡山キャンパス)
3. 多賀谷基博、竹村太郎、花方信孝、生駒俊之、吉岡朋彦、許哲峰、本塚 智、田中順三「葉酸を修飾した蛍光多孔質シリカナノ粒子の細胞毒性とがん細胞可視化特性の評価」[口頭発表, 発表予定]
日本セラミックス協会 2013 年年会、2013 年 3 月 (東京工業大学 大岡山キャンパス)
4. 福井和樹, 本塚智, 多賀谷基博, 堀田裕司, 森永正彦, 生駒俊之, 許哲峰, 佐藤公泰, 田中順三「メカノケミカル反応による炭素繊維とナイロン6の界面結合形成」[口頭発表, 発表番号 : 3F15]
日本セラミックス協会 第25回秋季シンポジウム、2012年9月21日(名古屋大学 東山キャンパス)
5. 本塚智, 福井和樹, 多賀谷基博, 生駒俊之, 吉岡朋彦, 許哲峰, 田中順三「メカノケミカル反応による鉄粒子表面への歪んだ酸化物ナノ層の形成」[口頭発表, 発表番号 : 2D19]
日本セラミックス協会 第25回秋季シンポジウム、2012年9月20日(名古屋大学 東山キャンパス)
6. 多賀谷基博, 生駒俊之, 花方信孝, 吉岡朋彦, 許哲峰, 本塚智, 南不二雄, 田中順三「蛍光多孔質ナノ粒子の創製と葉酸分子固定化によるがん細胞イメージング」[ポスター発表, 発表番号 : 1PL01]
日本セラミックス協会 第25回秋季シンポジウム、2012年9月19日(名古屋大学 東山キャンパス)
7. 本塚 智, 多賀谷基博, 生駒俊之, 吉岡朋彦, 森永正彦, 田中順三「界面光機能型ヒドロキシキノリン/アパタイト複合ナノ結晶のメカノケミカル創製」[ポスター発表, 発表番号 : 1PK09]
日本セラミックス協会 第25回秋季シンポジウム、2012年9月19日(名古屋大学 東山キャンパス) 優秀ポスター賞 受賞
8. 本塚 智, 多賀谷基博, 生駒俊之, 吉岡朋彦, 許哲峰, 田中順三「キノリン/アパタイト複合ナノ結晶のメカノケミカル創製と界面光機能の創出」[ポスター発表, 発表番号 : 1P075]
2012 年 光化学討論会、2012 年 9 月 12 日 (東京工業大学 大岡山キャンパス)
9. 本塚 智, 多賀谷基博, 生駒俊之, 吉岡朋彦, 許哲峰, 田中順三「キノリンとアパタイトのハイブリッドナノ結晶の固相反応創出と界面光機能の発現」[ポスター発表, 発表番

号：13a-PB6-2]

第73回 応用物理学会学術講演会、2012年9月13日(愛媛大学 城北地区)

10. 本塚 智, 多賀谷基博, 生駒俊之, 吉岡朋彦, 森永正彦, 田中順三 「ヒドロキシキノリン / アパタイト複合ナノ結晶の光機能界面のメカノケミカル創出」[口頭発表, 発表番号: Poster-6]

第25回 DV-X α 研究会、2012年8月(福岡大学 七隈キャンパス)

11. 本塚 智, 大門叡典, 多賀谷基博, 生駒俊之, 吉岡朋彦, 森永正彦, 田中順三 「酸化鉄ナノ層を有する鉄マイクロ粒子とメタンのメカノケミカル反応と DV-X α 法による界面結合状態の解明」[口頭発表, 発表番号: Oral-6]

第25回 DV-X α 研究会、2012年8月(福岡大学 七隈キャンパス) 優秀オーラル賞 受賞

12. 多賀谷基博, 生駒俊之, 吉岡朋彦, 許哲峰, 本塚 智, 田中順三 「蛍光多孔質シリカナノ粒子の葉酸分子修飾と細胞可視化」[口頭発表, 発表番号: Oral-8]

第25回 DV-X α 研究会、2012年8月(福岡大学 七隈キャンパス)

13. 本塚 智, 森永正彦, 多賀谷基博, 生駒俊之, 吉岡朋彦, 許哲峰, 田中順三 「ミリング法による金属-黒鉛複合粒子の創製と接合界面の評価」[ポスター発表, 発表番号: 1P155] 日本セラミックス協会2012年年会、2012年3月(京都大学 吉田キャンパス)

14. 本塚 智 「メカノケミカル・表面反応法に基づいた炭素繊維表面修飾技術の創生」[口頭発表]

第四回複合材料創出官学連携シンポジウム、2012年3月(岐阜県 岐阜じゅうろくプラザ)

15. 本塚 智, 伊藤 悠介, 多賀谷 基博, 森永 正彦, 生駒 俊之, 吉岡 朋彦, 佐藤 公泰, 堀田 裕司, 田中 順三 「金属とメタンのメカノケミカル反応と DV-X α 法による界面結合状態の解明」[口頭発表, 発表番号: O-13]

第24回 DV-X α 研究会、2011年8月(静岡大学 静岡(大谷)キャンパス)

16. 本塚 智, 多賀谷 基博, 生駒 俊之, 吉岡 朋彦, 佐藤 公泰, 堀田 裕司, 田中 順三 「メカノケミカル反応による水酸アパタイトナノ結晶と有機分子の複合化と DV-X α 法による界面結合状態の解明」[ポスター発表, 発表番号: P-11]

第24回 DV-X α 研究会、2011年8月(静岡大学 静岡(大谷)キャンパス)

17. 本塚 智, 多賀谷 基博, 生駒 俊之, 吉岡 朋彦, 許 哲峰, 佐藤 公泰, 堀田 裕司, 田中 順三 「メカノケミカル・表面反応法に基づいた炭素繊維表面修飾技術の創生」[口頭発表]

第三回複合材料創出官学連携シンポジウム、2011年11月(愛知県 産総研中部センター 名古屋ハブ)

18. 本塚 智, 横山 誠二, Nik Hisyamudin Muhd Nor 「粉碎机の摩耗を利用した Cu-黒鉛系複合粉末の作製と評価」[口頭発表, 発表番号: 421]

日本金属学会2011年春季(第148回)大会 2011年3月 (東京都 東京都市大学世田谷キャンパス)

19. 三浦 丈宜、本塚 智、湯上 浩雄「高温金属回折格子からの近接場熱放射の観測」[口頭発表, 31p-ZD-11]
第67回応用物理学会学術講演会、2006年8月 (滋賀県 立命館大学 草津キャンパス)
7. 著書・解説・総説: 2件
 1. 多賀谷 基博、本塚 智、堀田 裕司、許 哲峰、田中 順三「炭素繊維の複合技術と応用 -金属酸化物による表面/界面機能化」メカノケミカル反応による鉄粒子の表面改質と炭素系材料の接合界面形成に関する研究」マテリアルインテグレーション、株式会社ティー・アイ・シー、26, 2, pp16-22 (2013).
 2. 本塚 智、多賀谷 基博、堀田 裕司、森永 正彦、田中 順三「リサイクル可能な高強度 CFRP 創製のための炭素繊維と高分子樹脂の界面接合技術」マテリアルインテグレーション、株式会社ティー・アイ・シー、26, 2, pp9-15 (2013).
8. 招待講演: 3件
 1. 本塚 智 (国内)「メカノケミカル反応による鉄粒子の表面改質と炭素系材料の接合界面形成に関する研究」[口頭発表]
第86回セラミックスセミナー、平成24年度第5回複合材料創出中部都市エリア官学連携シンポジウム 2012年8月 (東京都 東京工業大学 大岡山キャンパス)
 2. 本塚 智 (国内)「複合材料プロセスにおける粉碎と結合界面形成」[口頭発表]
平成22年度第2回複合材料創出中部都市エリア官学連携シンポジウム、2011年4月 (岐阜県 岐阜じゅうろくプラザ)
 3. 本塚 智 (国内)「粉碎による化学的活性面での反応と粒子複合化に関する研究」[口頭発表]
第75回セラミックスセミナー、2010年11月 (東京都 東京工業大学 大岡山キャンパス)
9. 外部資金獲得状況: 4件
 1. 平成24-25年度 日本学術振興会 科学研究費助成事業 (挑戦的萌芽研究)・分担研究者 (研究課題番号: 24651133)
総額: 3380千円
題目:「クロロフィル含有・アパタイトナノ結晶の創製と抗体固定化による超早期がん診断」
研究機関: 東京工業大学、岐阜工業高等専門学校、長岡技術科学大学
 2. 平成24年度 長岡技術科学大学 学長戦略的経費「高専一長岡技科大共同研究助成」・研

究代表者

総額：150千円

題目：「炭素繊維と熱可塑性樹脂の高機能複合材料のメカノケミカル創製技術の開発」

研究機関：岐阜工業高等専門学校、長岡技術科学大学

3. 平成23年度 A-STEP FSステージ 探索タイプ・研究者代表 (課題番号：AS232Z02332D)

総額：1700千円

題目：「リサイクル可能な炭素繊維-熱可塑性樹脂複合材料のメカノケミカル創出技術」

研究機関：東京工業大学、岐阜工業高等専門学校、長岡技術科学大学

4. 平成23年度 越山科学技術振興財団研究助成金・研究者代表

総額：1300千円

題目：「メカノケミカル効果が誘起する熱可塑性樹脂-炭素繊維界面の結合強化作用」

研究機関：岐阜工業高等専門学校

9. 受賞等：4件

1. 第26回 DV-X α 研究会 奨励賞

2013年8月第26回 DV-X α 研究会 奨励賞 (龍谷大学 大宮キャンパス) 講演番号：Award-05、受賞講演題目：メカノケミカル反応による鉄粒子表面酸化物層と機能化、被表彰者：本塚智

2. 日本セラミックス協会第25回秋季シンポジウム 優秀ポスター賞

2012年9月特定セッション「革新的ナノハイブリッドマテリアル～ナノ構造制御と機能の融合による材料創製」(名古屋大学 東山キャンパス)

講演番号：1PK09、受賞講演題目：界面光機能型ヒドロキシキノリン/アパタイト複合ナノ結晶のメカノケミカル創製、被表彰者：本塚智

3. 第25回 DV-X α 研究会 第9回優秀オーラル賞

2012年8月第25回 DV-X α 研究会 第9回優秀オーラル賞 (福岡大学 七隈キャンパス)

講演番号：Oral-6、受賞講演題目：酸化鉄ナノ層を有する鉄マイクロ粒子とメタンのメカノケミカル反応と DV-X α 法による界面結合状態の解明、被表彰者：本塚智

4. The 6th International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics (STAC-6) Gold Poster Award

2012年6月 STAC-6 Gold Poster Award (Yokohama, Japan)

講演番号：1P-B-P64、講演題目：Synthesis of Luminescent Nanoporous Silica Spheres for Targeting Cancer Cells、被表彰者：Motohiro Tagaya, Toshiyuki Ikoma, Tomohiko Yoshioka, Zhefeng Xu, Satoshi Motozuka, Junzo Tanaka

謝辞

本研究は、東京工業大学 理工学研究科 材料工学専攻で行われました。

本研究を進めるにあたり、終始多大なるご指導とご助言を賜りました本学 材料工学専攻 教授 田中 順三 先生および准教授 生駒 俊之 先生に心から感謝いたします。

本論文の審査にあたり、多くのご助言と有意義なコメントをいただきました本学 材料工学専攻 坂井 悦郎 教授、篠崎 和夫 教授、武田 博明 准教授の先生方に深く感謝申し上げます。

また、常に励ましとご助言を賜りました本学 材料工学専攻 助教 吉岡 朋彦 先生および長岡技術科学大学 物質・材料系 助教 多賀谷 基博 先生に心から感謝致します。

さらに、終始多大なるご指導とご助言を賜りました豊田理化学研究所 フェロー 森永 正彦 先生、名古屋産業振興公社 産学連携コーディネーター 亀山 哲也 先生、(独)産業技術総合研究所 研究グループ長 堀田 裕司 様、同主任研究員 佐藤 公泰 様、岐阜工業高等専門学校 教授 上原 敏之 先生および(財)岐阜研究開発財団 理事 山下 典男 先生に厚く御礼申しあげます。

本論文を完成するにあたり、ご助言を賜りました本学秘書 原田 雅子 様、本学 材料工学専攻 博士研究員 許 哲峰 様に心からの謝意をお送りいたします。

また、ご助言を賜りました(株)TIC 代表取締役 社長 津田 直樹 様に深く感謝申し上げます。

最後に、研究生生活を温かく見守り応援してくれた家族に心から感謝いたします。

2013 年 9 月 本塚 智