

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
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻： Department of	材料工学	専攻	申請学位 (専攻分野)： 博士 (工学) Academic Degree Requested Doctor of
学籍番号： Student ID Number			指導教員 (主)： 田中 順三 教授 Academic Advisor(main)
学生氏名： Student's Name	本塚 智		指導教員 (副)： 生駒 俊之 准教授 Academic Advisor(sub)

要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

本論文では、炭素材料と金属あるいは有機材料のヘテロ界面において、化学結合によって接合界面を形成する技術の確立を目的とした。メカノケミカル反応によって、材料表面層の構造と化学反応を制御して、異種材料間に化学結合を形成する方法を見出し、界面化学結合状態を明らかにした。

第 1 章「序論」では、本研究の背景と目的について述べた。すなわち、異種材料の界面形成技術の現状と課題を述べるとともに、黒鉛/鉄複合粒子系において、鉄酸化層を介して両粒子間に化学結合を形成する新しい接合技術を提案した。鉄表面の酸化層形成法として、粒子間に働くせん断力によって誘起される“メカノケミカル反応”に着目し、その原理・手法・特長を明らかにすることにより、異種材料界面の接合技術の開発および化学結合状態の解明を目指す本論文の意義について記述した。

第 2 章「鉄粒子の粉碎挙動と表面酸化層の形成」では、最初に、遠心ボールミルを用いて還元雰囲気中で鉄粒子を粉碎して得られた、粉碎平衡状態の鉄マイクロ粒子が平均粒径約 5 μm をもち、格子ひずみを内在することを示した。次いで、鉄マイクロ粒子を酸化雰囲気中で粉碎して、メカノケミカル反応を誘起する合成実験を行い、せん断力の大きさ・印加時間に依存して、ひずみの形成に伴った酸素の反応・拡散が促進され、表面に Fe_3O_4 から $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ に至るさまざまな酸化状態および膜厚をもつ酸化層が形成されることを見いだした。さらに、反応初期における酸化層の電子スピン共鳴の測定解析から、膜厚 2 nm の表面では不対電子 13 nmol/m^2 が存在すること、その量が膜厚の増加とともに減少することを明らかにした。

第 3 章「酸化層表面とメタンの界面反応の解明」においては、第 2 章で作製した鉄粒子表面の酸化層に炭素化合物を付与する反応機構について検討した。すなわち、メタン(CH_4)雰囲気中でメカノケミカル反応を誘起する一連の実験から、 CH_4 の C-H 結合が鉄酸化物表面の作用により切断して水素分子とメチルラジカル (CH_3) を生成すること、さらに CH_3 が酸化物表面に結合して Fe-O-CH_3 結合を形成する反応機構を提案した。この反応は Discrete Variational X α (DV-X α) 分子軌道計算法による解析結果と一致した。

第 4 章「酸化層表面と黒鉛の界面接合の制御」においては、第 3 章で明らかにした Fe-O-CH_3 結合の形成反応に基づき、鉄粒子と黒鉛粒子をアルゴン雰囲気中で粉碎して両粒子を接合する反応制御法について検討した。その結果、鉄粒子表面に薄い酸化層が存在すると黒鉛六員環のエッジ面に存在する C-H 結合が切断して水素分子が生成されるとともに、鉄-黒鉛粒子間に Fe-O-C 結合が形成されることを明らかにした。本化学結合の形成過程は、X 線光電子分光および DV-X α 分子軌道計算法による解析からも解明された。本接合法で作製した鉄/黒鉛複合粒子は組成分布が均一であり、従来の有機バインダ法を用いて混合した複合粒子と比較して、振動試験による黒鉛脱落量が 1/8 に低減することを実証し、メカノケミカル反応による接合技術の有効性を示した。

第 5 章「炭素化合物のヘテロ界面の接合」では、メカノケミカル反応によるヘテロ界面接合技術を各種材料系に応用している。最初に、炭素繊維と熱可塑性樹脂 (ナイロン 6) の界面において、せん断力により炭素繊維では六員環構造に欠陥が形成され、ナイロン 6 表面では主鎖 N-C 結合が切断されて炭素繊維-ナイロン 6 間に C-N-C 結合が形成される反応機構を提案した。本複合系においては熱可塑性の炭素繊維強化樹脂に応用できる可能性が示唆されている。さらに、水酸アパタイト表面に Ca-O-C 結合を介してヒドロキシキノリンが付加できることを示し、ガン診断用バイオセンサへの応用の可能性を提案した。

第 6 章「総括」においては、各章の結果をまとめ今後の研究課題を提言した。

以上のように、本論文は、メカノケミカル反応によって材料表面層の構造と化学結合を制御することにより、化学結合の切断と異種原子間に化学結合形成を誘起し、炭素化合物と金属・有機材料・無機材料の接合技術を確立した。この知見は、メカノケミカル反応による、複合材の合成・接合技術の有力な指針となり、粉体プロセスにおける接合機能付与技術への波及が期待される。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 2 部提出してください。

Note: Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 2 copies of 800 Words (English).

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻 : Department of	材料工学	専攻	申請学位 (専攻分野) : Academic Degree Requested	博士 (工学)
学籍番号 : Student ID Number			指導教員 (主) : Academic Advisor(main)	田中 順三 教授
学生氏名 : Student's Name	本塚 智		指導教員 (副) : Academic Advisor(sub)	生駒 俊之 准教授

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

Chemically-bonded hetero interfaces between carbon-metal and carbon-organic were prepared using a mechanochemical solid state reaction based on a centrifugal ball mill. The interfacial reactions were moderately controlled by the share stress in order to generate dangling bonds on the material surfaces. (**Chapter 1**) The homogeneous α -iron (Fe) particles at the milling equilibrium state were prepared under an argon atmosphere. Subsequently, the particles were milled at an oxygen atmosphere to form oxide layers on the surfaces. The near-surfaces of the oxide layers with the thickness of 1.79 nm, which were obtained at the initial oxidation stage, consisted of Fe₃O₄-like structure and contained rich unpaired electrons on the oxygen atoms of the oxide lattices. (**Chapter 2**) The resultant iron oxide surfaces with the unpaired electrons were mechanochemically reacted with methane (CH₄) to investigate the interfacial dissociative adsorption behaviors. The C-H bonding of CH₄ dissociation clearly occurred and the resultant methyl radical effectively formed Fe⁺O-C bondings with the oxygen atoms of the iron oxide layers. (**Chapter 3**) The mechanochemical reaction of the iron oxide surfaces with graphite particles was investigated. The oxygen atoms of the iron oxides effectively dissociated the C-H bondings of the graphite edge site, and then the Fe⁺O-C bondings were effectively formed. The composite particles were homogeneously coated by the graphite particles, and the amount of the drop off graphite from the resultant composites after the supersonication treatments was 85 % less than that of the other commercial iron graphite composites. (**Chapter 4**) In order to investigate the applications for the mechanochemical fabrication of the other hetero interfaces, the carbon fiber reinforced plastics consist of the carbon fiber and nylon-6 was prepared by the mechanochemical reaction. The surface defects on the graphite terminal structure of the fiber and the nylon-6 induced by the mechanochemical reaction effectively formed carbon-organic interfacial C-N-C bondings. These results suggested the availability of the mechanochemical reactions for forming the various hetero interfaces. (**Chapter 5**)

In summary (**Chapter 6**), the efficient preparation of the carbon-metal and carbon-organic hetero interfaces with the chemical bondings were successfully achieved using the mechanochemical reaction, which can be applicable for preparing the functional composite materials.

備考 : 論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 2 部提出してください。

Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 2 copies of 800 Words (English).