

平成 21 年 5 月 29 日現在

研究種目：基盤研究(B)
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19360075
 研究課題名（和文） 電子スピン共鳴を用いたダングリングボンドとナノトライボロジー特性の研究
 研究課題名（英文） Dangling bonds and nanotribological characteristics studied by electron spin resonance

研究代表者
 大前 伸夫 (OHMAE NOBUO)
 神戸大学・大学院工学研究科・教授
 研究者番号：60029345

研究成果の概要：

表面に出ている未結合の手のことをダングリングボンドと称する。相手表面と即座に結合するので、摩擦はこの結合を引き千切りながら進行することとなる。すなわち、ダングリングボンドは摩擦の起源となる。電子スピン共鳴 (ESR) を用いてダングリングボンドと摩擦力、凝着力との高い相関を明らかにするとともに、高配向熱分解グラファイト表面におけるダングリングボンドの数を計測する手法を開発し、真空中では $1 \times 10^5 / \text{mm}^2$ 、大気中では $6 \times 10^4 / \text{mm}^2$ であることを世界で初めて明らかにした。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	7,100,000	2,130,000	9,230,000
2008年度	3,200,000	960,000	4,160,000
年度			
年度			
年度			
総計	10,300,000	3,090,000	13,390,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学・設計工学・機械機能要素・トライボロジー

キーワード：ダングリングボンド, トライボロジー, 電子スピン共鳴, 高配向熱分解グラファイト, 先進炭素材料

1. 研究開始当初の背景

本研究代表者は種々の表面分析法を用いて、トライボロジーの基礎となる表面・界面の解析を原子オーダーで行ってきた。このようなナノトライボロジーの世界的リーダーの一人として、学術誌はもちろん、Micro and Nanotribology (ASME Press, 2005), Nanolubricants (Wiley, 2008), Comprehensive Nanoscience and Technology (Elsevier, 2009) の近著において、ナノテクノロジーにお

けるトライボロジーの重要性を強く提唱している。

研究室に現有する電子スピン共鳴装置 (ESR) を用いて、表面に存在するダングリングボンドと摩擦の素過程を明らかにすれば、結合の手の繋ぎ変えによる相互作用が摩擦の起源であることを示すことができる。フラーレン C_{60} やカーボンオニオンを乳鉢にて破碎し、破碎時間と ESR 強度がほぼ比例すること、並びに原子間力顕微鏡 (AFM) を用

いた摩擦係数および凝着力の測定結果が ESR 強度と高い相関を持つことを申請前に突き止めた。以上のような着眼点から申請を行い、科学研究費補助金の栄誉を賜った。

2. 研究の目的

表面に存在するダングリングボンドの密度を定量化した研究結果はない。したがって、その計測法を新規に確立し、さらには大気中の気体吸着によるダングリングボンドの終端化を防ぐために真空 ESR 装置の開発し、真空中でトライボロジーのその場実験を遂行して摩擦の素過程に全く新しい知見を与えることを目的とした。

3. 研究の方法

本研究の第一ステップは ESR 強度の真空中での計測システムの設計である。ESR の磁場を乱さないよう、アルミニウムの短管とフランジを用いて作製した。また、ESR 上部の真空槽は 304 ステンレス製で、トランスファーロードおよび 3 個の直線導入機を用いて真空中での摩擦実験が可能ないように設計した。図 1 は真空 ESR 装置の写真と模式図である。スクロールポンプとターボ分子ポンプにより 10^{-5} Pa のオイルフリーな高真空を保つことができる。

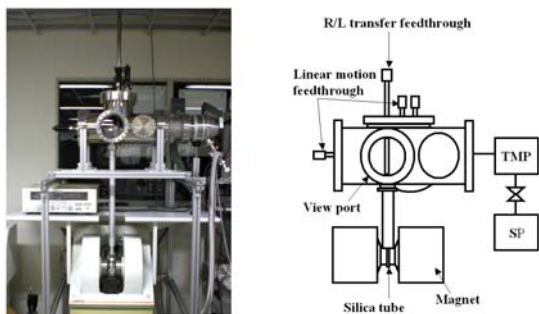


図 1 真空 ESR 装置の概観写真と模式図。

ダングリングボンドの精密計測に必要な上記の雰囲気を作り出したことにより、約 3 時間は ESR 強度の変動はゼロであった。このことは、高真空中での気体吸着は 3 時間以降であること示しており、摩擦実験をこの時間内に行えば表面ダングリングボンドの影響を精査できることを意味している。

4. 研究成果

図 2 はグラファイト板を試料として得られた摩擦係数と ESR 強度の比較である。往復す

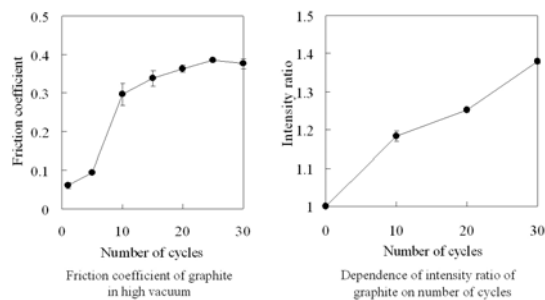


図 2 グラファイト板の往復すべり摩擦における摩擦係数の上昇(左)と対応する ESR 強度の上昇(右)。

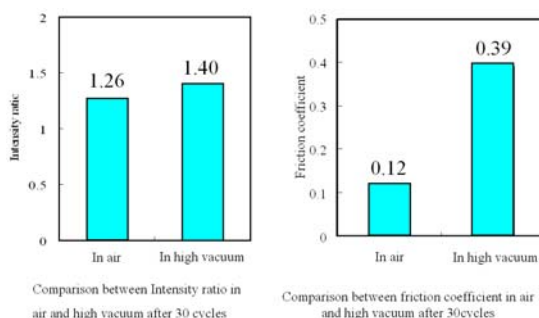
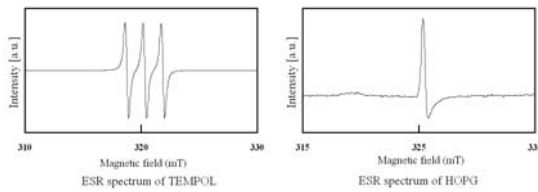


図 3 大気中と真空中における ESR 強度の比較(左)とこれらに対応する摩擦係数の相違(右)、グラファイト板 30 回往復摩擦後。

べり回数が増加するほど双方の強度が増加することがわかる。したがって、摩擦変形によって形成されるダングリングボンドが増加すれば、摩擦が増大することが実験的に明らかとなった。また、図 3 は大気中と真空中での摩擦係数と ESR 強度の相関を示したものであり、特筆すべきは真空中の摩擦係数は大きく、ESR 強度も高い。このことから本研究のバックボーンである、ダングリングボンドが摩擦を律則することが理解される。大気中では、気体の吸着によってダングリングボンドが終端され、ESR 強度が減少し、この結果表面が不活性化して摩擦が減少することが明らかである。

較正サンプルとして TEMPOL ($C_2H_{18}NO_2$, 2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidion-1-oxyl) を用い、HOPG 表面のダングリングボンドを計測する手法を図 4 に示す。TEMPOL は 1 分子あたり 1 個のダングリングボンドを有しているので、同条件で計測した ESR の面積強度比の比較から、図中に示す関係式で HOPG のダングリングボンドを計算できる。また、ESR はバルク敏感であり、表面の計測には新規な方法が必要である。本研究代表者は、図 5 に示すように、体積を一定とし、表面積を変化させて ESR 測定を行い、厚さを限りなくゼロ (グラファイトの層間距離: 0.34nm) と内挿する



$$I_{\text{sample}} = I_{\text{std}} \times (A' / A)$$

$\left(\begin{array}{l} I_{\text{std}} : \text{dangling bonds of TEMPOL} \\ I_{\text{sample}} : \text{dangling bonds HOPG} \\ A : \text{area intensity of TEMPOL} \\ A' : \text{area intensity of HOPG} \end{array} \right)$

図4 TEMPOLのESR強度(左)とHOPGからのESR強度(右). I_{sample} は試料として用いたHOPGのダングリングボンド数.

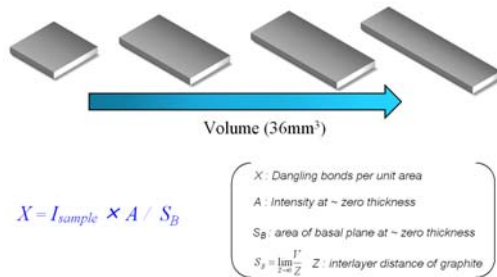


図5 HOPG表面のダングリングボンドを同定するための内挿法.

ことで表面のダングリングボンドを求めた。HOPGの表面ダングリングボンドは真空中で 1×10^5 個/mm²、大気中で 6.0×10^4 個/mm²であることが判った。真にダングリングボンドの影響を探るためには、本研究で行ったような真空ESRが必要不可欠であることが理解される。また、市販のグラファイトでは大気中で 3.6×10^5 個/mm²の表面ダングリングボンド密度が得られた。HOPGに比べて結晶性が劣るグラファイトでは欠陥周辺でのダングリングボンドが多く存在するので、この結果は妥当なものであると思われる。

ダングリングボンドと摩擦の素過程の関係を実験的に明らかにしたが、現在は双方のシグナルを同時に動的刷る研究を続けており、この結果は本年9月のTribochemistry 2009, Kyotoのオープニングレクチャーに選ばれている。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 9 件)

- 1) N.Matsumoto, H.Kinoshita and N.Ohmae, Fabrication of fullerene nanoring on an oxidized HOPG surface, 査読有, Diamond and Related Materials, Volume 18, Numbers 2-3 (2009) 399-402.
- 2) N.Ohmae, Shaping carbon nanotube bundles during growth using a magnetic field, 査読有, Carbon, Volume 46, Number 3 (2008) 544-546.
- 3) N.Matsumoto, H.Suzuki, H.Kinoshita and N.Ohmae, Interactive strength between C₆₀ thin film and Si(001) and its influence on nano-scaled tribology, 査読有, Tribology Online, Volume 3 (2008) 232-237.
- 4) D.Jarzabek, Z.Rymuza, T.Wada and N.Ohmae, Mechanical and tribological behaviour of carbon nanotube brushes, 査読有, International Journal of Materials Research (Zeitschrift für Metallkunde), Volume 99, No.3 (2008) 883-887.
- 5) L.Joly-Pottuz, B.Vacher, N.Ohmae, J.M.Martin and T.Epicier, Anti-wear and friction reduction mechanisms of carbon nano-onions as lubricant additives, 査読有, Tribology Letters, Volume 30, Number 1 (2008) 69-80.
- 6) L.Joly-Pottuz, N.Matsumoto, H.Kinoshita, B.Vacher, M.Belin, G.Montagnac, J.M.Martin and N.Ohmae, Diamond-derived carbon onions as lubricant additives, 査読有, Tribology International, Volume 41, Number 2 (2008) 69-78.
- 7) H.Kinoshita, I.Kume, H.Sakai and N.Ohmae, Synthesis and mechanical properties of carbon nanotube/diamond-like carbon composite films, 査読有, Diamond and Related Materials, Volume 16, Number 11 (2007) 1940-1944.
- 8) N.Matsumoto, L.Joly-Pottuz, H.Kinoshita and N.Ohmae, Application of onion-like carbon to micro and

nanotribology, 査読有, Diamond and Related Materials, Volume 16, Numbers 4-7 (2007) 1227-1230.

- 9) N.Ohmae, N.Matsumoto, T.Ohata and H.Kinoshita, Atomic structure and field evaporation of carbon nanotube studied by atom probe field ion microscopy, 査読有, Diamond and Related Materials, Volume 16, Numbers 4-7 (2007) 1179-1182.

[学会発表] (計 12 件)

- 1) N.Ohmae, S.Miyatake and N.Matsumoto, Role of dangling bonds on friction of graphitic materials, Tribochemistry Kyoto 2009, September 2-4, 2009, Kyoto, Japan.
- 2) 大前伸夫, 表面ダングリングボンドの計測とトライボロジー, 日本トライボロジー学会, トライボロジー会議2009春, 2009年5月18-20日, 東京
- 3) N.Ohmae, Tribological properties of carbon nanotubes and onions depending on applied forces, 2nd International Conference on Advanced Tribology, December 3-5, 2008, Singapore.
- 4) N.Ohmae, Invited Panel on Nanotribology III, Nanolubrication Panel Session, 63rd STLE Annual Meeting, May 18-22, 2008, Cleveland, OH
- 5) N.Ohmae, Synthesis and application of carbon nanotubes, 3rd International Francophone Congress of Advanced Mechanis, April 21-23, 2008, Aleppo, Syria.
- 6) 米谷雅紀, 木之下博, 大前伸夫, 電子スピン共鳴法によるC60のトライボロジー特性評価, 日本トライボロジー学会, トライボロジー会議2007秋, 2007年9月26-28日, 佐賀
- 7) N.Matsumoto, H.Kinoshita and N.Ohmae, AFM study on nanotribology

between advanced carbon materials in UHV, 34th Leeds-Lyon Symposium on Tribology, September 4-7, 2007, Lyon, France.

- 8) N.Ohmae, M.Yonetani, N.Matsumoto, Dangling bonds in C₆₀ and onionlike carbon studied by electron spin resonance as related to adhesion and friction, 34th Leeds-Lyon Symposium on Tribology, September 4-7, 2007, Lyon, France.

ほか関連発表 4 件。

[図書] (計 2 件)

- 1) N.Ohmae, Comprehensive Nanoscience and Technology: Chapter 117 Nanotribology and nanoscale materials coatings for lubricants, Elsevier, 2009, in printing.
- 2) J.M.Martin and N.Ohmae, Nanolubricants, J.Wiley and Sons, 2008, 1-234.

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: オニオンライクカーボンの作製方法
発明者: 大前伸夫, 松本直浩
権利者: 国立大学法人 神戸大学
種類: 特許権
番号: 特願2009-47435
出願年月日: 平成21年2月28日
国内外の別: 国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大前 伸夫(OHMAE NOBUO)
神戸大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号: 60029345

(2) 研究分担者

木之下 博(KINOSHITA HIROSHI)
神戸大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号: 50362760