

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 4 月 24 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2013

課題番号：23656463

研究課題名(和文)新規衝突プロセスによるカーボンナノリングの合成と機能探索

研究課題名(英文)Collision Synthesis and Characterization of Carbon Nanorings

研究代表者

大原 智(Ohara, Satoshi)

大阪大学・接合科学研究所・特任准教授(常勤)

研究者番号：00396532

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円、(間接経費) 900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究者は隕石にヒントを得てカーボンナノマテリアルの新規衝突プロセスを発案した。スチールボールを高速ミリング処理することにより、カーボンナノチューブやオニオン、新規形態のカーボンナノリングの合成に成功した。本研究ではカーボンナノリングの生成機構を解明し、大量製造に向けたプロセスの基盤技術を構築した。また、カーボンナノリング等の基礎物性等を解析・評価した結果、衝突プロセスで合成されるカーボンナノマテリアルは銀河面全体に普遍的に存在する炭素系宇宙塵の正体としても極めて興味深い吸収を示すことが分かった。さらに本研究では、高速遊星ボールミルによる超高压物質の合成可能性を見出した。

研究成果の概要(英文)：Herein a unique mechanochemical approach to produce sophisticated nanocarbons is reported. It is demonstrated that unique carbon nanostructures, including carbon nanotubes, carbon onions, and new carbon nanorings are synthesized by super-high-energy ball milling of steel balls. It is considered that the gas-phase reaction takes place around the surface of steel balls under local high temperatures induced by the collision energy in super-high-energy ball milling, which results in phase separated unique nanocarbons. This study also shows the mechanochemical synthesis of metal oxide nanoparticles such as ilmenite with a high-temperature and high-pressure phase by the super-high-energy ball milling.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・材料加工処理

キーワード：ナノカーボン 構造制御 ナノリング 高速遊星ボールミル

1. 研究開始当初の背景

これまでの材料開発において、新しい機能を求める場合、新物質の創製に頼っていた。しかし、最近のナノテクノロジーの進展により、同じ物質でもサイズや形態を高次に制御することで、新たな機能が発現することが分かってきた。そのため、材料開発におけるナノレベルでの精密な構造制御、すなわち「ナノプロセッシング」「ナノファブリケーション」の位置づけが極めて重要となりつつある。今後は、安心、安全かつ安価な物質をサブナノオーダーで高次構造制御した機能性ナノマテリアルの開発が重要と考えられる。

カーボンナノリングは、フラーレン、カーボンナノチューブ、グラフェンに次ぐグラファイトの高次ナノ構造体であり、計算科学によりその構造安定性が理論的に予測されている。また、カーボンナノリングはその特異なナノ構造に由来するユニークな機械的特性や磁気特性も理論的に予測されている。しかしながら、これまで実際に合成された報告例は無く、夢の新ナノマテリアルの一つである。これに対し本申請者は、近年、カーボンナノマテリアルの新規衝突合成プロセスの開発に着手し、高速遊星ボールミルを活用した衝突エネルギーにより、スチールボールからカーボンナノリング (図1) の合成に世界で初めて成功した。

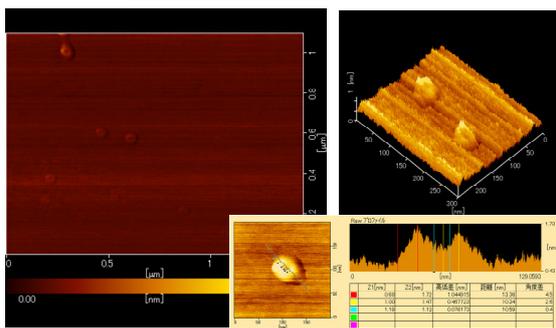
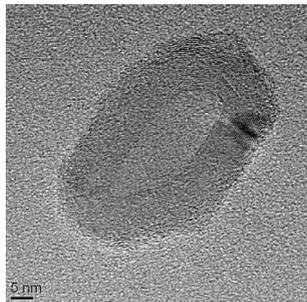


図1 カーボンナノリングの TEM (上) および AFM (下) 写真

2. 研究の目的

本研究ではカーボンナノリングの生成機構を解明し大量製造に向けた衝突合成プロセスの基盤技術の構築を目指した。また、カーボンナノリングの基礎物性等を世界に先駆けて解析・評価し、新規機能材料への応用可能性を検討した。

3. 研究の方法

(1) カーボンナノリング合成の衝突プロセス基盤技術の構築研究

スチール材料 (ボール) を物理的に強力衝突させることによりカーボンナノリングが合成できることをこれまでに見出している (図2)。そこで本研究では、スチールボールの材質、衝突エネルギー、ミル内の雰囲気等を系統的に変化させ、カーボンナノリングの生成量や構造に与える反応条件を検討し、反応機構の解明を試みた。なお、実験には既に導入している高速遊星ボールミル装置 (世界最高の遠心力 (150G) が達成: 図3) を使用した。

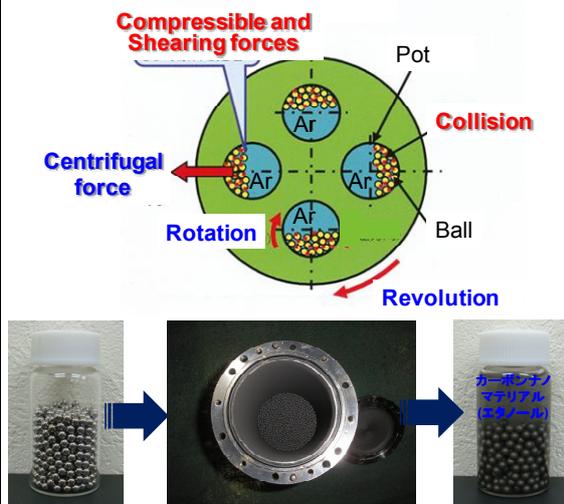


図2 高速遊星ボールミルによるカーボンナノマテリアル合成



図3 高速遊星ボールミル装置

(2) カーボンナノリングの基礎物性の解析・評価研究

カーボンナノリングの構造 (サイズ、カイラリティ、局所欠陥等) と基礎物性や諸特性との関係を検討した。なお、カーボンナノリングの構造観察は、主に TEM や AFM を使用して行うが、その際、3次元トモグラフィー技術も併用しながら評価した。

4. 研究成果

(1) カーボンナノリング合成の衝突プロセス基盤技術の構築研究

衝突プロセスにおけるカーボンナノリングの生成量と構造に与える反応条件（スチールボールの材質、衝突エネルギー、ミル内の雰囲気等）の明確化を試みた。その結果、カーボンナノマテリアルは衝突によりスチールボール表面近傍の局所場が 2000°C 以上の高温状態（ナノホットスポット：図4）になり、スチール中に存在する原子レベルで分散した炭素の気相反応によるものと考察した。また、リング構造の形成にはせん断応力場が有効であることが分かった。

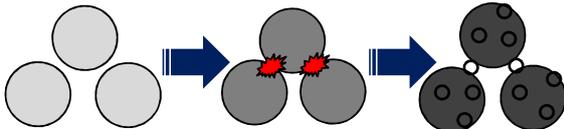


図4 衝突プロセスによるカーボンナノリング生成モデル

また、カーボンナノリングの合成率の向上を目指し、ミル内反応場へのカーボン原料の導入を試みた。具体的な原料としては、液体（エタノール、樹脂オイル）および気体（炭化水素系ガス）等を選定し、カーボンナノリングの合成に適した原料を検討した。その結果、エタノールがカーボンナノマテリアルの原料として有効であるを見出した。

(2) カーボンナノリングの基礎物性の解析・評価研究

カーボンナノリングの新機能を探索するため、各種分光法（紫外・可視吸収、赤外吸収、蛍光、ラマン等）を駆使して基礎物性を評価した。また、カーボンナノリングの構造（サイズ、カイラリティ、局所欠陥等）と基礎物性の関係を整理した。その結果、衝突プロセスで合成されるカーボンナノマテリアルは、220nm 付近で吸収を持つことが確認された（図5）。この吸収は従来のフラーレン、オニオン、ナノチューブでは見られない特異な物性であるばかりでなく、宇宙物理学においては銀河面全体に普遍的に存在する炭素系宇宙塵の正体としても極めて興味深い物性である。

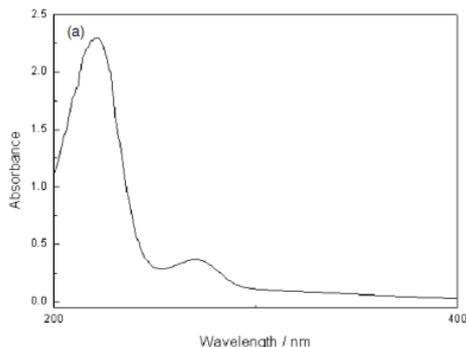


図5 カーボンナノマテリアルの紫外・可視吸収特性

(3) 高速遊星ボールミルによる高温高压物質の創製

スチールボールとチタニア (TiO_2) ナノ粒子を高速遊星ボールミル装置により物理的に強力衝突させることにより高温相であるイルメナイト (FeTiO_3) ナノ粒子が合成できることを見出した。これは、局所的に活性化されたスチール表面（ナノホットスポット）の鉄とチタニアの高温反応によるものと考察した。また、イルメナイトの生成には 100G 以上の遠心力で強力にボールミル処理する必要があることを確認した。さらに最近では、高温高压相のイルメナイト (Fe_2TiO_4) やチタニア（斜方晶 TiO_2 ）が FeTiO_3 ナノ粒子表面に形成していることを、高分解能の透過型電子顕微鏡解析（図6）や放射光（SPring-8：BL02B2）を使った X 線回折パターンにより発見した。イルメナイトやチタニアの高温高压相はクレーター中で発見され、また最近、 Fe_2TiO_4 相はダイヤモンドアンビルセルを用いて初めて合成（約 1700°C–35GPa 程度された高压物質である。そこで今後は、高速遊星ボールミルを活用した衝突プロセスをさらに発展させ、隕石内等で発見された超高压物質の創製に挑戦する予定である。

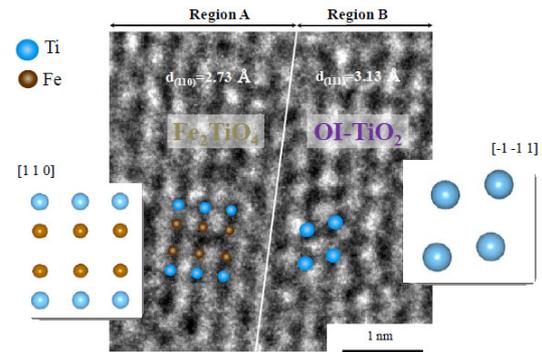


図6 高温高压相イルメナイトとチタニア

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2件）

- (1) T. Hashishin, Z. Tan, K. Yamamoto, Q. Nan, J. Kim, C. Numako, T. Naka, J.-C. Valmalette, and S. Ohara, Quenching Ilmenite with a High-Temperature and High-Pressure Phase using Super-High-Energy Ball Milling, 査読有, Scientific Reports, 4:4700, p.1-6, 2014, DOI:10.1038/srep04700
- (2) Z. Tan, S. Ohara, H. Abe, and M. Naito, Synthesis and Processing of Graphene Hydrogels for Electronics Applications, 査読有, RSC Advances, Vol. 4, 2014, p.8874-8878, DOI: 10.1039/c3ra46856a

[学会発表] (計16件)

- (1) S. Ohara, Fabrication of Pd-DNA and Pd-CNT Hybrid Nanostructures, European Materials Research Society 2013 Fall Meeting (招待講演), September 19, 2013, Warsaw, Poland
- (2) S. Ohara, Mechanochemical Synthesis of Nanocarbons and Ceramic Nanoparticles by a High-Energy Ball-Milling, European Congress and Exhibition on Advanced Materials and Processes 2013 (招待講演), September 11, 2013, Sevilla, Spain
- (3) S. Ohara, Mechanochemical Synthesis of Carbon and Ceramic Nanomaterials by a High-Energy Ball-Milling Process, IUPAC 8th International Conference on Novel Materials and Synthesis & 22nd International Symposium on Fine Chemistry and Functional Polymers (招待講演), October 17, 2012, Xi' An, China
- (4) S. Ohara, Mechanochemical Synthesis of Carbon and Ceramic Nanomaterials by a High-Speed Ball-Milling Process, International Union of Materials Research Societies - International Conference on Electronic Materials 2012 (招待講演), September 25, 2012, Yokohama, Japan
- (5) S. Ohara, Mechanochemical Synthesis of Carbon and Ceramic Nanomaterials by a High-Speed Ball-Milling Process, 4th International Symposium on Functional Materials (招待講演), August 5, 2011, Sendai, Japan
- (6) S. Ohara, Novel Mechanochemical Synthesis of Carbon Nanomaterials by a High Speed Ball-Milling Process, 12th Conference of the European Ceramic Society (招待講演), June 20, 2011, Stockholm, Sweden

[図書] (計0件)

[産業財産権]

- 出願状況 (計0件)
- 取得状況 (計0件)

[その他]

ホームページ等

http://www.jwri.osaka-u.ac.jp/research/research06_1.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大原 智 (OHARA, Satoshi)
大阪大学・接合科学研究所・特任准教授(常勤)
研究者番号: 00396532

(2) 研究分担者

無し

(3) 連携研究者

名嘉 節 (NAKA, Takashi)
物質・材料研究機構・先端の共通技術部門・主席研究員
研究者番号: 30344089

茅原 弘毅 (CHIHARA, Hiroki)
大阪産業大学・教養部・准教授
研究者番号: 70379296

金子 賢治 (KANEKO, Kenji)
九州大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号: 30336002