

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 6 日現在

機関番号：32641

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2012～2015

課題番号：24510144

研究課題名(和文) 力学的・化学的作用によるイオン結晶表面ナノ・ミクロ構造の変化

研究課題名(英文) Chemical and mechanical modification of nano/micro-structures at surfaces of ionic crystals

研究代表者

新藤 斎 (Shindo, Hitoshi)

中央大学・理工学部・教授

研究者番号：90245986

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：摩擦現象を通常の大きさから原子の大きさまで通じて理解するため、様々な規則構造を持つ結晶の表面を硬いサファイア針で引掻いて摩擦力を測ると共に、表面に生じた磨耗の痕跡を様々な顕微鏡技術により観察した。その結果、滑り変形、へき開、双晶などの塑性変形が加えた力の大きさや方向、位置に依存して活性化され、摩擦に影響を与える仕組みが明らかになった。結晶が成長の条件により様々な異なる多面体形状をとる理由を明らかにするため、結晶を溶解したときにできる微小な穴の形を顕微鏡観察することにより、結晶面の安定性を比較した。結晶面に選択的に吸着する分子を用いることにより、微小な結晶の形状を制御することができた。

研究成果の概要(英文)：In order to understand the mechanism of friction through atomic to micrometer scales, various single crystal surfaces were scratched with a sapphire stylus in different directions. Observation of wear patterns formed using optical and atomic force microscopies revealed the mechanisms of activation of plastic deformation modes including slip, cleavage and twinning, depending upon the direction and the strength of applied load, and the location relative to the position of the stylus. To understand why crystals grow in different polyhedral forms depending upon environments, stabilities of crystal faces were compared by observing micro-sized etch pits formed in dissolution experiments. Crystal shapes of nano- and micro-crystals were controlled by the addition of functional molecules which adsorb selectively upon specific crystal faces.

研究分野：ナノ・マイクロ科学

キーワード：摩擦・磨耗 結晶力学 結晶表面 結晶形態 原子間力顕微鏡 界面活性剤

1. 研究開始当初の背景

(1) 結晶表面の摩擦特性と結晶バルクの力学的物性の関係については、摩擦測定針に加える荷重が増大し、ある閾値を超えたところで塑性変形が始まり、原子レベルの摩擦からミリメートルサイズの摩擦に移行することをいくつかの単純な構造の結晶について既に見出していた。これが摩擦現象全般に通ずる一般的原理としてよいかどうかを判定する必要がある。

(2) 液相環境中での結晶表面構造の安定性の比較については、水溶液中での溶解実験でできるマイクロメートルサイズのエッチピットの形状観察による評価法を確立してきた。この方法の適用範囲を広げることが次の課題である。また、共存分子や溶媒の極性が結晶形状に与える効果を原子・分子レベルで明らかにすることも必要である。

2. 研究の目的

(1) 結晶表面の摩擦・磨耗について、様々な結晶系の試料について測定し、異なるスケール貫く一般的な原理を導く。

(2) 溶解実験による結晶面の安定性の評価法を濃厚溶液環境に拡大する。溶液中の共存分子の選択的吸着を用いて結晶成長の形態制御を行う。

3. 研究の方法

(1) 食塩型結晶で硬さの異なる NaCl, PbS, MgO についての摩擦力の引掻き方向、および荷重依存性を調べ、硬さと塑性変形、摩擦力の関係を明らかにする。

(2) へき開表面において非対称な摩擦を示した方解石結晶について、異なる方向からの荷重を加えて摩擦・磨耗測定を行い、加重方向と塑性変形、摩擦力の関係を明らかにする。

(3) 複数の異なる変形モードを持つ斜方晶の BaSO<sub>4</sub> 結晶表面で摩擦・磨耗測定を行い、異なる変形モードがどのような序列にしたがって活性化されるのか明らかにする。

(4) 溶解の困難な酸化物結晶である酸化チタン(ルチル、アナターゼ)を高酸化条件で腐食し、生じたエッチピットの形状から結晶面の安定性の序列を評価できるかどうかを明らかにする。

(5) 自然界で極めて多様な外形を持つ方解石結晶の形態形成の原理を明らかにするため、様々な方向の切断面における溶解過程と溶解条件の関係を調べる。

(6) 金、銀などの貴金属表面に親和性をもつ界面活性剤分子を用いて、金属微粒子の形状を制御する。

4. 研究成果

(1) 食塩型結晶表面での<100>および<110>方向での摩擦測定の結果は図1のようであり、比較的軟らかい NaCl および PbS 結晶については摩擦の異方性が見られなかった。硬い MgO 結晶については、大荷重で大きな塑性変形の起こる領域でのみ明瞭な異方性が見られた。

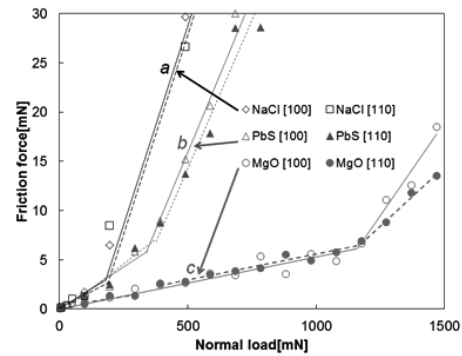


図1. 岩塩型結晶 a. NaCl, b. PbS, c. MgO の(001)面における[100], [110]二方向の摩擦の垂直荷重依存性

MgO についてはより低荷重の領域でも滑りやへき開で生ずる段差が観察され、そのパターンを解析して塑性変形のおこるメカニズムを提案した(学会発表)。

(2) 方解石の(10-10)面で摩擦・磨耗実験を行った。へき開面で観察された(0001)滑りの起こらない方向を選んだことにより、(-1012)滑り、(10-14)滑りに加えて(01-18)双晶変形が活性化された。結晶の塑性変形モードと磨耗パターンの関係が明らかとなった(学会発表)。

(3) 重晶石(BaSO<sub>4</sub>)結晶の(001)および(210)へき開面で摩擦の異方性・非対称性の測定を行った。

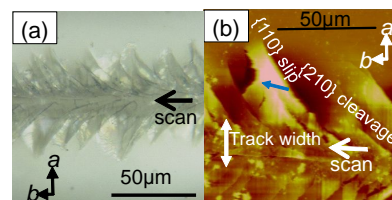


図2. BaSO<sub>4</sub>(001)表面を針で[010]方向に引掻いたときの磨耗痕の光学顕微鏡像と原子間力顕微鏡像。

図2は(001)面の場合であるが、針と直接触した磨耗痕から発したへき開、滑りなどの

塑性変形の痕跡が明瞭に観察できる。詳しい解析により、複数の異なる塑性変形パターンが引掻き針周囲の相対位置、荷重の大きさ、針の走査方向に依存して順序だてて起こることを明らかにすることができた滑り変形の相対的な起こりやすさを示すシュミット因子を局所的に適用することにより、変形のメカニズムを解釈することができた(雑誌論文、学会発表)。

斜方晶でも構造の異なる硬石膏(CaSO<sub>4</sub>)についても摩擦・磨耗の実験を行ったが、段差の走る方向を原子間力顕微鏡で観察することにより、滑り系の存在を容易に検出することができた。鉱物分野では、通常岩石に大きな荷重をかけて、個々の結晶に生じた滑りの痕跡を電子顕微鏡等で観察することにより塑性変形のモードを解析してきた。代表者らの行ってきた単結晶の引掻き実験は、より簡便に変形モードを検出するのに有効だと思われる。

(4)アナターゼ(TiO<sub>2</sub>)結晶のc(001)面、p(101)面をKHSO<sub>4</sub>、NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub>などの溶融塩を用いて溶解したところ、多面体形状のエッチピットが観察された。その形から濃厚環境における結晶面の安定性を比較することができた。代表者らの用いてきた結晶面の安定性の評価法の適用範囲が広がった(学会発表)。

(5)方解石結晶を様々な方向に切断し、溶解実験を異なる面からスタートすることにより、結晶面の安定性の比較を局所的に行った。一方、結晶の最表面の垂直方向の電荷分布に基づく極性の比較、イオンの水平分布に基づく安定性の比較も行った。その結果、自然界においてこの結晶が様々な異なる形で成長する理由の概略が明らかになった(学会発表)。

(6)金結晶表面に対して選択的な吸着特性を示す四級アミン型界面活性剤を添加物とともに選択的に用い、球状、棒状、三角板状のナノ結晶を作り分けた。界面活性剤をpH応答性を持つものに置換することにより、ナノ粒子の回収・再分散を試み、結晶面方位と吸着特性の関係を調べた(雑誌論文、)。さらに、マイクロサイズのコバルト結晶についても形状の制御をおこなった(学会発表)。

(7)光学不斉を持つ結晶表面を用いて極めて高い光学収率を得る不斉自己触媒反応が知られているので、その反応分子の不斉なHgS(10-10)結晶表面への吸着状態を調べた。その結果、反応分子が不斉選択的に微結晶構造をつくり、自己触媒として働くことが分かった(雑誌論文、Hot paperに採択)。

(8)摩擦測定および結晶溶解について、研究手法を実例とともに紹介し、普及をはかった(雑誌論文、、図書、)。

## 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 6 件)

Hitoshi Shindo, Tatsuya Sasaki, Kaoru Hashimoto, Masaki Moriya, Clara Morita-Imura, Kaori Niki, "Micro-scale friction and wear at orthorhombic BaSO<sub>4</sub>(001) surface", Tribology Online, 査読有, 印刷中.

Clara Morita-Imura, Yoshiro Imura, Takeshi Kawai, Hitoshi Shindo, "pH-induced recovery and re-dispersion of shape-controlled gold nanorods for nanocatalysis", RSC Advances, 査読有, Vol.5, 2015, pp. 75889-75894. DOI:10.1039/C5RA17369H  
新藤 斎, 結晶・高分子表面の構造・物性を原子・分子レベルで調べる, 分離技術, 査読無, 45巻, 2015, pp.56-61.

Clara Morita-Imura, Yoshiro Imura, Takeshi Kawai, Hitoshi Shindo, "Recovery and redispersion of gold nanoparticles using a self-assembly of pH sensitive zwitterionic amphiphile", Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 査読有, Vol.50, 2014, pp.12933-12936. DOI:10.1039/C4CC04935G

Hitoshi Shindo, Yusuke Shirota, Kaori Niki, Tsunemi Kawasaki, Kenta Suzuki, Yuko Araki, Arimasa Matsumoto, Kenso Soai, "Asymmetric autocatalysis induced by cinnabar: Observation of the enantioselective adsorption of a 5-pyrimidyl alkanol on the crystal surface", Angewandte Chemie, International Edition, 査読有, Vol.52, 2013, pp.9135-9138. DOI:10.1002/anie.201304284

新藤 斎, 硬石膏(CaSO<sub>4</sub>)結晶の形態形成について、硫酸と工業、査読無、66巻、2013, pp.127-134.

[学会発表](計 27 件)

秋元良裕、伊村くらら、新藤 斎、界面活性剤存在下でのマイクロ金結晶の溶解と再成長による異方形態制御、日本化学会第96春季年会、2016年3月27日、京田辺。

Clara Imura, Katsuya Zama, Takahiro Kobayashi, Yoshiro Imura, Takeshi Kawai, Hitoshi Shindo, "Recovery and re-dispersion of noble-metal nanomaterials using stimuli-responsive supramolecules of zwitterionic amphiphiles", 6<sup>th</sup> Asian Conference on Colloid and Interface

Science, 2015年11月25日、長崎。  
H. Shindo, T. Sasaki, T. Hosono, M. Moriya, C. Morita-Imura, K. Niki,  
“Micro-scale friction and wear at orthorhombic single crystal surfaces of sulfate minerals”, International Tribology Conference, 2015年9月17日、東京  
Erika Kasahara, Kaori Niki, Hitoshi Shindo, “Effects of slip systems upon friction and wear at (001) faces of rock salt-type single crystals”, World Tribology Congress 2013, 2013年9月12日、Palaeolympico(Torino, Italy).  
Hitoshi Shindo, Mai Kobayashi, Kaori Niki, “Effects of slip and twinning deformation systems upon friction and wear at single crystal faces of calcite(CaCO<sub>3</sub>)”, World Tribology Congress 2013, 2013年9月11日、Palaeolympico(Torino, Italy).  
Hitoshi Shindo, Yohei Ohtsu, Ryohei Yamamura, Tamon Kose, Kaori Niki, “Stabilities of crystal faces of calcite compared by AFM observation of facet formation processes during dissolution in dilute aqueous acetic acid”, 17<sup>th</sup> International Conference on Crystal Growth and Epitaxy, 2013年8月16日、Warsaw University(Warsaw, Poland).  
Yohei Ohkawa, Shun-ichiro Saito, Hitoshi Shindo, “Relative stabilities of crystal faces of anatase compared by AFM observation of micro-etch pits formed in highly oxidative environment”, 17<sup>th</sup> International Conference on Crystal Growth and Epitaxy, 2013年8月14日、Warsaw University (Warsaw, Poland).

〔図書〕(計 2 件)

二木かおり、新藤 斎、中央大学出版部、ナノスケール・ミクロスケールから見えるビッグな世界、2013、第3イオン結晶表面におけるナノ・マイクロスケールの摩擦機構、pp.45-64。  
新藤 斎、中央大学出版部、ナノスケール・ミクロスケールから見えるビッグな世界、2013、第5章結晶の形と成長環境表面の溶解過程でできるナノ・マイクロ構造から成長環境を推定する、pp.83-101。

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.chem.chuo-u.ac.jp/~surface/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

新藤 斎 (SHINDO HITOSHI)

中央大学・理工学部・教授

研究者番号：90245986

(2)研究分担者

二木 かおり (NIKI KAORI)

千葉大学大学院・融合科学研究科・助教

研究者番号：10548100

伊村 くらら (IMURA KURARA)

中央大学・理工学部・助教

研究者番号：60707107