

表面増強ラマン分光法を用いた氷の摺動界面における摩擦と化学構造の解析

Surface-enhanced Raman spectroscopy analysis of friction and chemical structure on sliding interface of ice

早大・先進（正）*吉田 立樹 早大・先進（非）國本 雅宏 早大・ナノライフ（正）Morten Bertz

早大・ナノライフ（正）柳沢 雅広 早大・先進（非）本間 敬之

Tatsuki Yoshida, Masahiro Kunimoto, Morten Bertz, Masahiro Yanagisawa, Takayuki Homma

Waseda University

1. 研究背景

氷表面における摩擦は、スケートの滑りや車の冬期のスリップ現象に関わる重要な因子であり、学術的、技術的に注目されている。現在、温度・圧力・速度が重要な因子であり、低温・高荷重で摩擦力が大きくなることが報告されているが、化学構造に関する解析は行われていない¹⁾。氷の表面の化学構造、摩擦力、温度変化の関係性についての理解が、氷の表面での摩擦現象を理解するために必要不可欠であるが、現在十分な知見は得られていない。

今回、表面に Ag ナノ粒子をスパッタリング法により付着させ、ラマン散乱光をプラズモン共鳴により増強できるようにした光学素子（プラズモンセンサ）を用いて氷の摺動界面における化学構造の表面増強ラマン散乱(SERS)スペクトル測定を行った²⁾。これによって氷の化学構造と摩擦力、温度変化との関係を見出したので報告する。

2. 実験方法

氷の摺動界面の SERS 測定には、Fig.1 の模式図のような装置を用いた。ペルチェ素子によって水を凝固させ、厚さ 3nm のアルミナ保護膜を被覆したプラズモンセンサを接触させた。

ペルチェ素子、銅製容器、水 1.5 mL、固定したプラズモンセンサを専用のセルに設置し、水を凝固させたのちにプラズモンセンサを接触させる。センサを固定するホルダーは、センサにかかる荷重と摩擦力を検出する計測機構につながっており、氷の摺動界面の摩擦力測定と SERS 測定を同時に行うことができる。セル内は窒素ガスでパージし、センサ等への結露による水滴の付着を防止した。

氷との摺動は、センサを固定したうえでピエゾステージを水平面内 X 軸方向に 1 μm ずつ移動することで行った。100 μm 移動したとき移動方向を反転させ、往復摺動を行った。

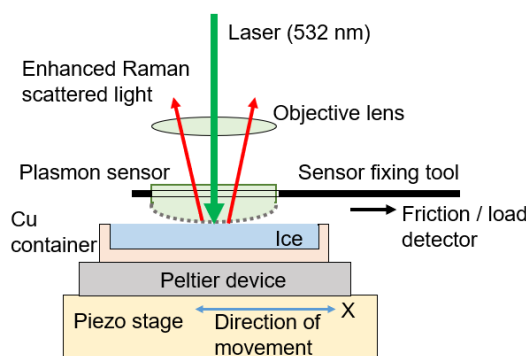


Fig.1 Schematic image of SERS measurement on sliding interface

3. 実験結果と考察

3.1. 摺動界面における氷の化学構造

ペルチェ素子の設定温度を変更することでステージ上の氷の温度を変更し、センサを荷重 50 mN で氷と接触させ、摺動界面の SERS スペクトル解析を行った。まず、Fig.2 に摺動界面における氷(-9.5°C)の SERS スペクトルを示す。このうち、Fig.2 に青色の領域で示したような、180 ~ 270 cm^{-1} のブロードなピークはアモルファスの氷、赤矢印で示した 211 cm^{-1} の鋭いピークは結晶性の氷に由来するものである。バルクの氷においても、同様な 2 つのピークが出現し、それぞれ結晶氷、アモルファス氷の存在が確認された。

一方、バルクの水のラマンスペクトルには液体の水に由来する 160 cm^{-1} のブロードピークが確認されている(Fig.4)。本検討においては、氷の温度が上昇し 0°C 付近になると、この 160 cm^{-1} のブロードなピークが出現するようになり、また同時にアモルファス氷に由来するピークも確認された。そのため、0°C 付近の氷の摺動界面では、液体水とアモルファス氷の混合相の存在が考えられた。

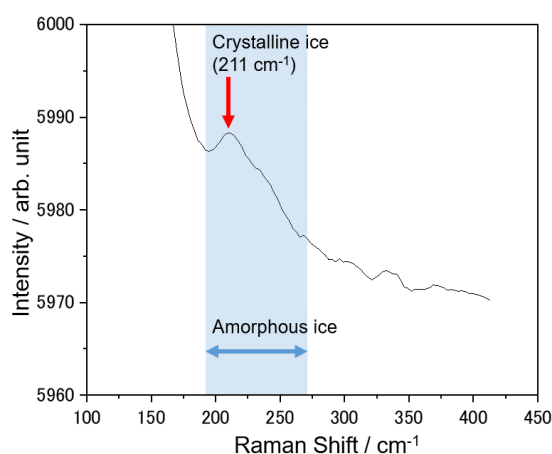


Fig.2 SERS spectrum of ice (-9.5°C) on the sliding interface

3.2. 温度上昇による氷の化学構造と摩擦係数の変化

氷の表面温度を、 -12.0 、 -9.5 、 -6.5 、 -3.0 、 $+0.2$ 、 $+0.9$ 、 $+1.0$ °Cと変化させ、それぞれの温度において、3.1.で示したような氷の摺動界面の化学構造のSERSスペクトル解析を、摩擦力測定と同時にを行った。

まず、Fig.3に温度変化による氷の摩擦係数と化学構造の変化を示す。黒線と赤線はそれぞれ結晶性の氷に由来するピーク、アモルファス氷に由来するピークの位置を示し、青線は結晶とアモルファスの強度比、緑線は摩擦係数の変化を、それぞれ示す。 -12.0 °Cから -3.0 °Cにおいて、温度の上昇に伴い摩擦力が低下し、また氷における結晶性成分の比率が減少していた。そのため、温度の上昇により結晶相の割合が減少すること、 -3 °Cを越えると結晶相が消失することが確認された。また、結晶性の氷とアモルファス氷のピーク位置が低波数側に大きくシフトしていることが確認された。

最初に、このFig.3に示された、 -12.0 °Cから -3.0 °Cまでの温度領域について考察する。結晶性が高い固体はアモルファスの固体と比較して硬度が高い(たとえばガラスのモース硬度は5、石英は7)こと、温度上昇により氷の硬度が低下することが知られている¹⁾。したがって、温度上昇による氷の結晶相の割合の減少による、摺動界面での氷の硬度低下が考えられ、この硬度の低下が摩擦係数の低下の原因になっていると考えられた。加えて、温度上昇と共に低波数シフトが生じるのは、水素結合の強度(ばね定数)が減少するためと考えられた。このような氷に由来するピークの低波数シフトが示す氷の水素結合の強度の減少によって、氷と液体水の混合相への移行が徐々に進行している可能性が考えられ、この移行も摩擦係数の低下の原因の一つになっている可能性が推測された。

次に、Fig.4にバルクの水のラマンスペクトルを、Fig.5に温度変化による液体の水とアモルファス氷の混合相の強度比を示す。 0 °C付近の温度では、アモルファス氷に由来するピークのほかに、液体の水に由来する 160 cm^{-1} のブロードなピークも確認され、氷の摺動界面が液体の水とアモルファスの氷との混合相になっていることが確認された。また、温度上昇によるアモルファス氷に対する液体の水の量の増加が確認された。なお、 $+0.2$ °Cでの摩擦係数は 0.0163 であったが、それより高い温度では検出される摩擦力が非常に小さく、摩擦力測定が困難であった。

次に、このFig.4、Fig.5に示された、 0 °C近傍の温度領域について考察する。 0 °C付近の温度で摩擦係数が測定限界になるまでに小さくなったのは、摺動界面の潤滑の形態が、 -3.0 °C以下での境界潤滑状態から、 0 °C近傍での液体水による流体潤滑状態に変化したためと考えられた。なお、 0 °C近傍での温度の絶対値については、測定精度に課題があり、精度の向上が求められる。

したがって、摺動界面において、温度上昇にともなう結晶性の低下による氷の硬度の低下および液体の介在による流体潤滑により、氷の摩擦係数が減少したことが考えられた。

4. まとめ

表面増強ラマン分光法と摺動試験の組み合わせにより、氷の結晶構造と摩擦の関係を明らかにした。

1. 氷の結晶性が高いほど摩擦係数は大きくなる。2. 融点近傍では、液体水と氷が混在し摩擦は非常に小さくなる。

謝辞

本研究の一部は、JST・先端計測分析技術・機器開発プログラムおよび研究成果最適展開支援プログラム(A-STEP)の支援を受けて行われた。

参考文献

- 1) Rinse W. Liefverink, Feng-Chun Hsia, Bart Weber, and Daniel Bonn, Friction on Ice: How Temperature, Pressure, and Speed Control the Slipperiness of Ice, Phys. Rev. X **11**(2021) 011025
- 2) M. Yanagisawa, M. Kunitomo, M. Saito, T. Homma, Transmission-type plasmonic sensor for surface-enhanced Raman spectroscopy, Appl. Phys. Express **9** (2016) 122002

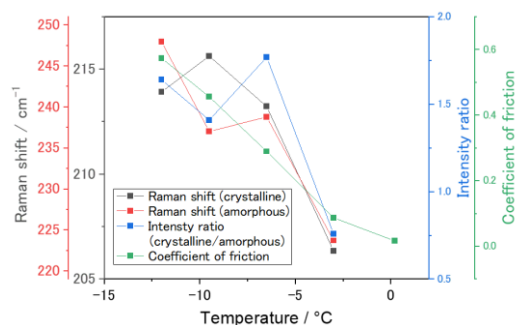


Fig.3 Changes of chemical structure and coefficient of friction by temperature change on ice

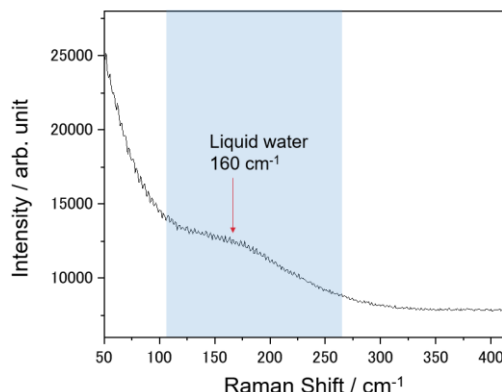


Fig.4 The spectrum of liquid water

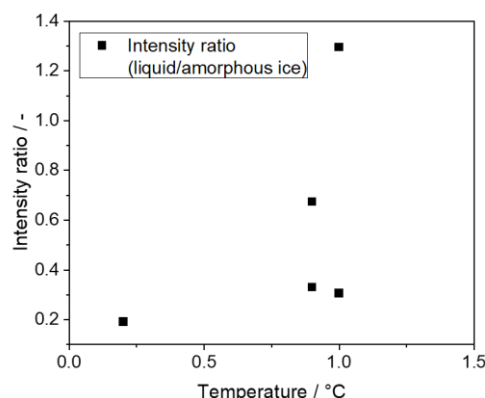


Fig.5 Changes of mixed phase of amorphous ice and liquid water