

レーザ加熱・交流電場下における DLC 摩擦によるポリイン・グラフェン複合膜の生成

Composite tribofilm of graphene and polyyne generated
under friction of DLC with laser heating and AC electric field

関西大・シス理工（正）*谷 弘詞 関西大（院）・（非）泉谷 裕毅（非）池本 真規

関西大（正）川田 将平（正）呂 仁国（非）小金沢 新治（正）多川 則男

Hiroshi Tani*, Yuki Izutani**, Masaki Ikemoto**, Shouhei Kawada*

Renguo Lu*, Shinji Koganezawa*, Norio Tagawa*

*Kansai University, **Graduate School of Kansai University

1. はじめに

炭素材料は、その構造によって種々の形態あるいは異なる物性を示すことが知られている。Figure1 に示す一次元の炭素であるポリインは、ダイヤモンドよりも一桁高い機械的強度をもつと予測されるなど、その高い機械的・電気的特性から、半世紀前に理論的に予言されて以来、大きな関心を集めている。判明している物性として、破断強度（～67 GPa）と熱伝導率（～80 kW/K・m）はカーボンナノチューブ（それぞれ 45 GPa, 3.5kW/K・m）よりも大きく、直接遷移型のバンドギャップを持つ半導体で、そのギャップは長さにより制御できる。また、柔軟性も導電性ポリマーのポリアセチレンと同等であり、水素に対する有効表面積はグラフェンの 4 倍であることも予想されている。このように優れた物性を持つと期待されているポリインの応用分野はナノエレクトロニクスやスピントロニクスデバイス、高強度複合材料そして水素貯蔵材料などがある。しかし、純粋なポリインの結晶や長い孤立炭素鎖を合成することは、技術的に大きな課題である。その理由は、sp¹ 炭素の極端な不安定性と化学的活性にあり、信頼性の高い鎖を作るには、Fig. 2 に示すような端にグラフェンのような嵩高い末端基を付けるか、あるいはナノチューブに封入して安定化させる必要がある[1]。

近年液中でグラファイトをレーザ加熱することでポリインが合成されるようになり、その物性が調べられるようになってきた。Piedade らは、RF マグネトロンスパッタリング法により、ナノ結晶銅膜上に成膜した sp¹ 構造を微量含む非晶質炭素薄膜の摩擦係数を測定し、15nm の膜厚で 200℃ の高温では極めて低い摩擦係数を示すことを報告している[2]。しかし、彼らの実験で用いた炭素薄膜に含まれる sp¹ 構造成分は極めて量が少なく、sp¹ 構造を含むことによる摩擦低減効果が明確ではない。

一方、我々は水素リッチな DLC 膜をレーザ加熱しながら摩擦すると、DLC 膜から炭化水素油が生成されることを明らかにした[3]。さらに、レーザ加熱しながら摩擦接触面に電場を印加すると摩擦試験ピン表面に生成される炭化水素油の量が変化することも明らかにしている[4]。これらの結果から、我々はレーザ加熱された DLC が熱分解し発生する低分子炭化水素イオンが摩擦場において重合して液状の炭化水素油が生成されると推定される。これらの実験では摩擦場に直流電場を印加していたが、交流電場を印加した場合も同様の現象が起こるか確認したところ、炭化水素油の生成ではなく、グラフェンとポリインの複合膜がトライボフィルムとして生成された。そこで、レーザ加熱・交流電場

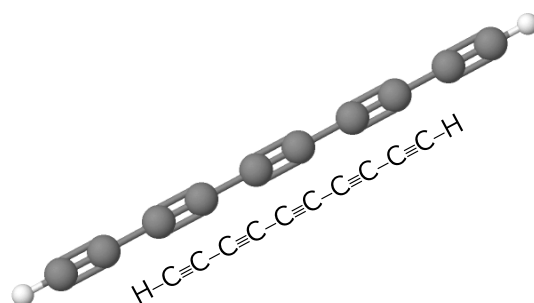


Fig. 1 Schematic chemical structure of polyyne

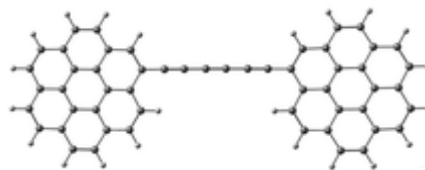


Fig. 2 Schematic image of graphene-capped polyyne

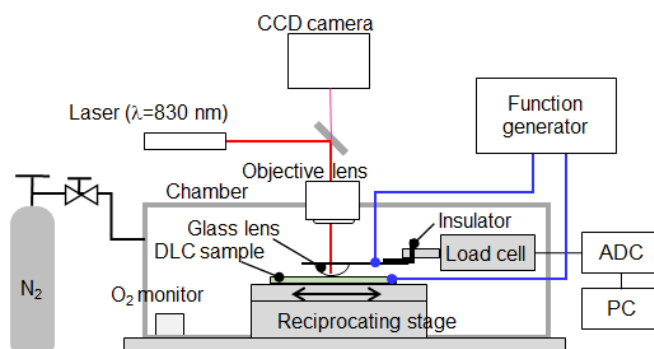


Fig. 3 Experimental setup of friction test under laser heating and AC electric field

印加下において DLC を摩擦した時に生成されるグラフェン・ポリイン複合膜の生成について報告する。

2. 実験方法

摩擦試験の概要を Fig.3 に示す。摩擦試験は往復摩擦試験機を環境チャンバの中へ設置し、窒素ガスを充填して窒素 100% の環境で行った。摩擦試験ピンはガラス製レンズを用い、その上部からレーザー光を照射することで摩擦接触部を加熱した。レーザー光のスポット径は約 100 μm であり、接触面直径約 40 μm より大きく、加熱温度は 200 $^{\circ}\text{C}$ とした。ガラスピンを取付けたステンレス製板バネと DLC 膜の基板として用いた磁気ディスクにファンクションジェネレータで約 2.5V_{op} の 10Hz 交流電圧を印加し、外部電場を与えた。DLC 膜は無潤滑磁気ディスク上に約 100nm 成膜した。水素含有量は約 30% である。摩擦係数は荷重 0.5N、摺動速度 1mm/s で測定した。ヘルツ接触と仮定した時の最大ヘルツ圧力は 630MPa である。

3. 実験結果と考察

電場印加有り無しでの摩擦係数を Fig. 4 に示す。電場を印加することで摩擦係数は低下している。試験後、ピン表面には Fig. 5 のグラフ中に示した光学顕微鏡イメージのようにトライボフィルムが観察された。このトライボフィルムをラマン分光分析したところ、Fig. 5 のように明確な 5 つのピークが観察された。DLC 摩擦で良く観察されるカーボン構造に起因する G ピーク、D ピークに加え、グラフェン特有の 2700 cm^{-1} 近傍のピーク、ポリイン特有の 2000~2100 cm^{-1} のピーク、3100 cm^{-1} 近傍のフェニル基に関係するピークである。この結果より、トライボフィルムとして生成された炭素膜はグラフェンとポリインの複合膜であると推定される。これらのピークは、試験後数日経過した後も明確に観察されていることから、ポリインはグラフェンで末端がキャップされているため、安定に存在しているものと考えられる。

このように摩擦試験でピンに付着したトライボフィルムの構造を観察するため TEM 観察を行った。TEM 観察像を Fig.6 に示す。TEM 像には明確な格子像がランダムな方向に観察されており、その格子間隔は 0.22~0.23nm であった。グラフェンの層間距離は約 0.34nm であるから、この格子像で観察されているものはポリインと推定される。実際に放射光照射によって生成されたポリインの格子像から測定された層間距離は 0.22nm である[5]ことと、ラマン分光分析の結果を考慮すると本実験でガラスピンに付着したトライボフィルムはグラフェン・ポリイン複合膜であると考えられる。また、このトライボフィルム膜が生成されることで低い摩擦係数を示したと考えられる。しかし、レーザー加熱と交流電場下において摩擦することで、グラフェン・ポリイン複合膜が生成されるメカニズムについては更なる検討が必要である。

4. おわりに

水素リッチ DLC 膜をレーザー加熱・交流電場下で摩擦するとグラフェン・ポリイン複合膜がトライボフィルムとして形成される。

文献

- 1) 齋藤：カーボンナノチューブ電界放出陰極に生成する一次元炭素鎖，豊田研究報告，73（2020）
- 2) A. P. Piedade & L. Canguero: Nanomaterials,10 (2020) 780.
- 3) H. Tani et al., : Tribol.Lett. 68-88 (2020)pp.1-13, <https://doi.org/10.1007/s11249-020-01333-6>
- 4) H. Tani et al., : Tribol.Lett. (2021) <https://doi.org/10.1007/s11249-021-01482-2>.
- 5) Y. Kimura, et al., : Carbon 40 (2002) 1043–1050.

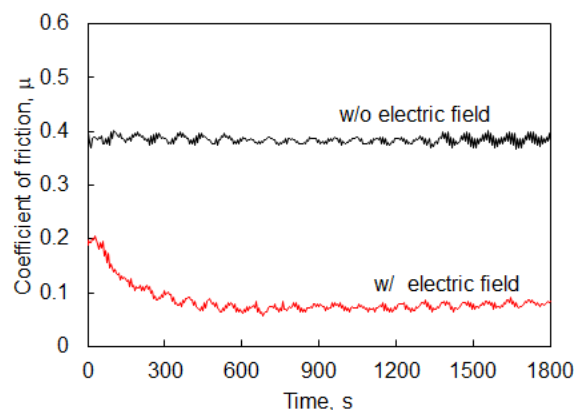


Fig. 4 Friction coefficient with/without electric field

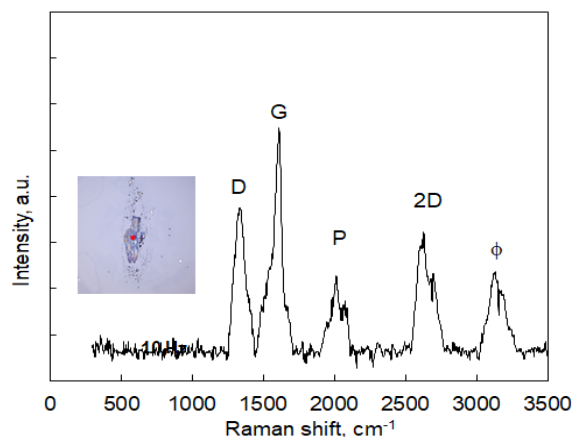


Fig. 5 Raman spectrum of tribofilm on pin surface after friction test

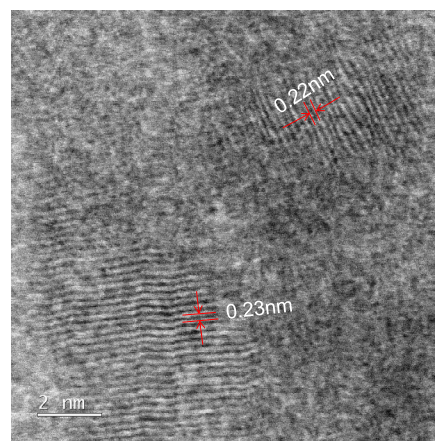


Fig. 6 TEM image of tribofilm