

多層酸化グラフェンシートの反応力場を用いた摩擦挙動解析

Friction behavior analysis of multilayer graphene oxide sheets using reaction force field

兵庫県・情報（院）*岡部 侑弥 兵庫県・情報（正）石井 良樹 兵庫県・情報（正）鷲津 仁志

Yuya Okabe*, Yoshiki ishii*, Hitoshi Washizu*

*University of Hyogo

1. はじめに

近年、様々な分野で優れた物理的・科学的特性を持つことから注目されている層状化合物は、グラファイトや二硫化モリブデンなど層状にシート状の分子が重なった構造をしており、層間の分子間力によって整合した構造をしている。産業界においては低摩擦を示すことから固体潤滑材として一般的に使用されている。その中でも、酸化グラフェンはグラフェンを酸化することで合成ができ、グラフェンの2次元構造を継承しつつ、電気絶縁性であり、機械的強度が高く電子デバイスなどに使用させている。また、グラフェンと比較して親水性であり、極性溶媒に容易に分散できることが特徴として挙げられる。また油中、水中のいずれにおいても低摩擦特性を有する上に環境負荷も低く、低コストであるため幅広い応用が期待されている¹⁻³⁾。

一方、これまで明らかとなっているグラファイトの低摩擦機構と比較すると、層構造がかなり異なるため、グラファイトの移着片の熱回避運動による低摩擦機構⁴⁻⁶⁾とは異なる現象であることが予想される。

分子シミュレーションを用いた酸化グラフェンの解析例は、簡単な機械特性に関する事例があるものの⁷⁾、摩擦特性についての解析例は少ない。そこで本研究では、反応力場 ReaxFF を用いた分子動力学 (MD, Molecular Dynamics) シミュレーションにより、多層酸化グラフェンシートのモデルを作成し、実験との比較検証を行う。

分子のダイナミクスを決定する要因は、分子構造および部分電荷である。グラファイトを構成する炭素原子の部分電荷は、古典分子動力学であれば与えられた電荷あるいは通常はゼロとして設定するが、反応力場を用いることにより、周囲の分子集団あるいは官能基の状況に応じて変化する。これにより、先行研究では水環境中のグラフェンのダイナミクスを議論できたが⁶⁾、本研究では分子内および層をまたいだ原子間について、層構造とともに電荷の分布状態を検討できた。

2. 解析手法

多層酸化グラフェンシートの挙動について、MD シミュレーションを行う。Figure 1 にグラファイトと酸化グラフェンの分子構造を示す。ポテンシャル関数は炭素、酸素、水素に対応している、比較的大規模な分子系における化学反応を扱える Reax Force Field (Reaxff) を用いる。シミュレーションセルは、シートに対して平行に y 軸, z 軸をとり、厚さ方向に x 軸をとる。x 軸, y 軸, z 軸方向は周期境界とする。周期境界によりシートが y, z 軸方向に広がっていくようにモデルを作成した。x 軸方向のシミュレーションセルの大きさは多層シートが周期境界により影響されないように大きめにとっている。グラフェンシートを 8 層に重ねたグラファイト、酸素含有率が 20 % の酸化グラフェンシートを 3 つ作成し、3 つのシートが交互になるように 8 層に重ねた多層酸化グラフェンシートをモデリングした。系の温度は 300 K で制御する。刻み時間を 0.1 fs とし、タイムステップ 50 ps で 4, 5 層目の間に水を加えて構造緩和シミュレーションを行った。そして、水を加えずに 50K で緩和計算を行った酸化グラフェンシートの最下層を固定し、最上層の上から LJ ポテンシャルの壁を押し付けて、最上層を 10 m/s でスライドさせることによって摩擦を発生させた。MD シミュレーションはオープンソースのプログラムである LAMMPS ("Large-scale Atomic / Molecular Massively Parallel Simulator") を用いる⁸⁾。

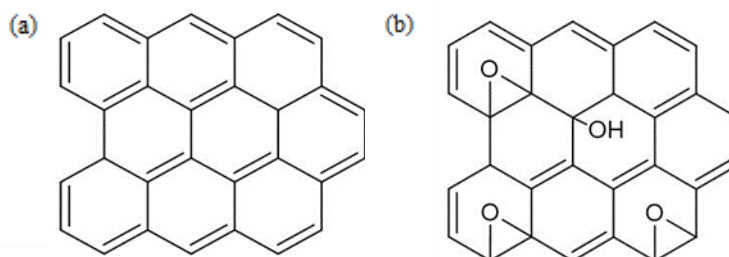


Fig. 1 Model structure formula ((a)graphite, (b)graphene oxide)

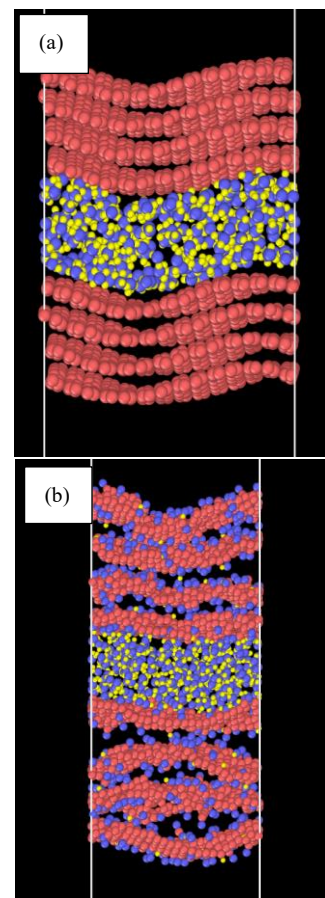


Fig. 2 Model of multi-layer sheet ((a)graphite, (b) graphene oxide)

3. 結果と考察

本シミュレーションにおける酸化グラフェンの層間距離はグラファイトの層間距離よりも大きくなった⁹⁾。これは実験における酸化グラフェンの酸素含有率ごとの積層構造をXRDで解析した結果と一致する¹⁰⁾。Figure 2に水を加えたグラファイトと多層酸化グラフェンシートの50 ps後のシミュレーションのスナップショットを示す。赤色が炭素、青色が酸素、黄色が水素とする。グラファイトの結果を見るとグラファイトは水をはじき、水もグラファイトともうねっていることがわかる。次に、酸化グラフェンの結果を見ると酸化グラフェンはグラファイトとは対照的に水を引き寄せていることがわかる。また、酸化グラフェンの水に接しているシートは起伏が少なく、水に接していない層は大きくうねっていることがわかる。これは、水を引き寄せている酸化グラフェンが水の表面張力により引っ張られて起伏がなくなっていると考えられる。Figure 3はグラファイトの摩擦を加えたときのシートごとの変位量を示す。sheet 1が最下層の固定しているシートであり、sheet 8が10 m/sでスライドさせているシートである。上からsheet 5まではスライドさせているシートに追従していることがわかる。また、シートは断続的に変位し、追従していることがわかる。Figure 4は酸化グラフェンの摩擦を加えたときのシートごとの変位量を示す。グラファイトと比較して、酸化グラフェンはsheet 7のみがスライドさせているシートに最後まで追従している。また、グラファイトのように断続的に変位するのではなく、酸化グラフェンの凹凸が引っ掛かって追従しているように見える。本シミュレーションは周期境界条件による末端の存在しないモデルでのシミュレーションだが、スライドさせたシートに対する挙動がグラファイトと酸化グラフェンは大きく違っており、これらの結果から酸化グラフェンはグラファイトのような熱回避運動による低摩擦機構は有していないと見なされ、表面被覆効果など他の機構が考えられる^{11, 12)}。

4. まとめ

多層酸化グラフェンシートについて、反応力場による分子動力学解析を行い、層構造の詳細をはじめて明らかにした。さらに、水を加えた場合や摩擦を加えた場合の挙動がグラファイトとは大きく違っており、このことからグラファイトとは違う低摩擦機構を有していることが示唆された。

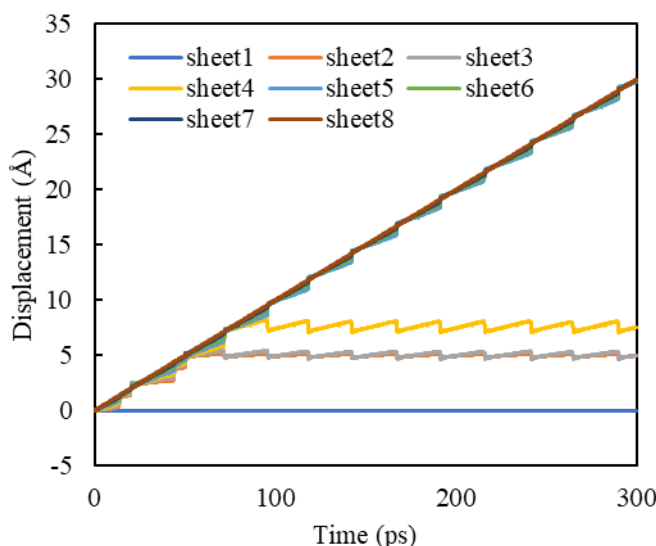


Fig. 3 Displacement of graphite sheet

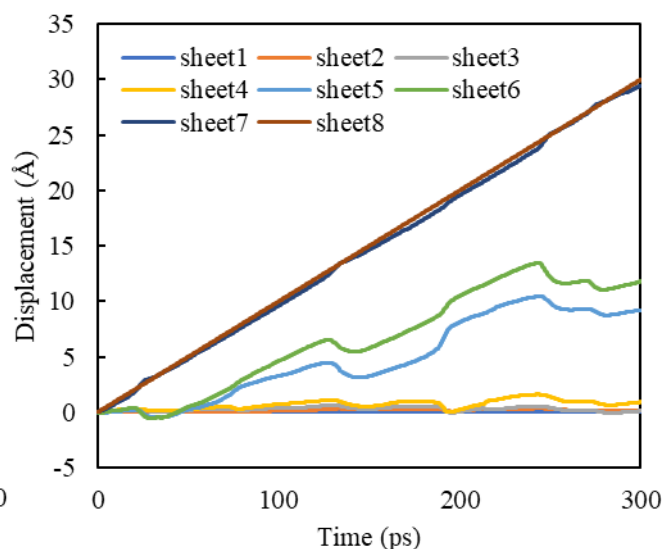


Fig. 4 Displacement of graphene oxide sheet

文献

- 1) H. Kinoshita, Y. Nishina, A. A. Alias, M. Fujii: Carbon, 66, (2014), 720.
- 2) 木之下：炭素, 283 (2018) 132.
- 3) H. Kinoshita, H. Ono, A. A. Alias, Y. Nishina, M. Fujii: Mech. Eng. J., 2, 6, (2015), 1.
- 4) H. Washizu et al.: Faraday Disc., 156, 1, (2012) 279.
- 5) T. Maeda, H. Washizu: Microsyst. Technol., 24, 1 (2018) 757.
- 6) 松岡, 石井, 鷲津: トライボロジー会議 2020 秋 別府 予稿集 (2020), 104.
- 7) X. Zhang et al.: RSC Adv., 7 (2017) 55005.
- 8) S. Plimpton: J. Comput. Phys., 117 (1995) 1.
- 9) 岡部, 石井, 鷲津: トライボロジー会議 2022 春 東京 予稿集 (2022), 352.
- 10) 仁科: FTIR TALK LETTER vol. 27, (2016) 6.
- 11) Le Van Sang, N. Sugimura, K. Khajeh, H. Washizu: Langmuir, 38, 5, (2022), 1860.
- 12) Le Van Sang, N. Sugimura, H. Washizu: Trib. Intl. 165, 107288 (2022), 1.