

酸化チタン結晶に吸着した脂肪酸油性剤のナノ力学計測

Fatty Acid Agents Adsorbed on Titanium Dioxide Crystals:
Nanomechanical Response Probed by AFM

神戸大(学) *坂田 秋津 神戸大, 島津テクノ(正) 森口 志穂 神戸大, 分子研(正) 大西 洋

Akitsu Sakata, Shiho Moriguchi*,**, Hiroshi Onishi*,***

*Kobe University, **Shimadzu Techno-Research Incorporated, ***Institute for Molecular Science

1. 研究の背景と目的

潤滑油に含まれる油性添加剤は摺動固体の表面に吸着して分子膜を形成し、固体-固体間の直接接触を防いで摩擦低減と摩耗防止に寄与する。潤滑油-固体界面に吸着した添加剤膜の構造と物性を分子論的に理解することで、摩擦係数の先見予測と合理設計に貢献したい。このような意図のもとで、発表者らはこれまでに潤滑油-鉄蒸着膜界面のナノ力学応答を原子間力顕微鏡（AFM）を用いて解析し、リン酸エステル添加剤の吸着に伴うナノ力学応答の変化と巨視的摩擦係数低減との関連を報告した¹⁾。本研究では、原子レベルで平坦な酸化チタン結晶の表面に脂肪酸添加剤（パルミチン酸）を吸着させて表面垂直方向のナノ力学応答を計測した。単一点接触する固体-潤滑油-固体の剪断力学応答を計測することが最終目標である。

2. 酸化チタン結晶表面の原子レベル構造

ルチル型構造をとる酸化チタン (TiO_2) は cm サイズ結晶の育成が可能であり、その (110) 結晶面の表面構造が原子レベルで解明されているために金属酸化物の表面科学研究のプラットフォームとして利用してきた²⁾。

(110) 結晶面を露出するように酸化チタン単結晶を切断研磨して真空中で加熱すると、 Ti^{4+} 陽イオンと O^{2-} 陰イオンが規則正しく整列した表面を得る (Fig. 1 右)。この表面に最も短鎖の脂肪酸であるギ酸 (HCOOH) 蒸気を吹き付けると、HCOOH が HCOO⁻陰イオンと H^+ 陽イオンに解離して共に TiO_2 表面に吸着した单分子膜を形成する (Fig. 1 左)³⁾。典型的な油性添加剤である長鎖脂肪酸 (RCOOH) もギ酸と同様に酸化チタン表面に解離吸着し、炭化水素鎖 R を表面垂直方向に伸ばした单分子膜をつくることが期待される。

3. 実験方法

酸化チタン (110) 単結晶基板 (1 cm 角, 信光社) を 800°C で大気中焼成した。パルミチン酸 ($C_{16}H_{34}COOH$) をヘキサデカン ($C_{16}H_{34}$) に加えた溶液をモデル潤滑油とした。液中に生成するかもしれないパルミチン酸ミセルを粉碎するために、溶液を超音波洗浄機にかけたうえで、焼成した酸化チタン基板を浸漬した。ばね定数 9 N m⁻¹ の板バネ (カンチレバー) 先端にシリコン探針 (先端曲率半径 7 nm) を接合した AFM プローブ (オリンパス OMCL-AC200TS) を、原子間力顕微鏡 (島津製作所 SPM-8100FM 相当機) に装着し、酸化チタン基板の表面形状と圧入カープ (AFM 探針を表面に圧入したときの力学応答)⁴⁾を、モデル潤滑油 (20°C) に浸漬した状態でコンタクトモードで計測した。

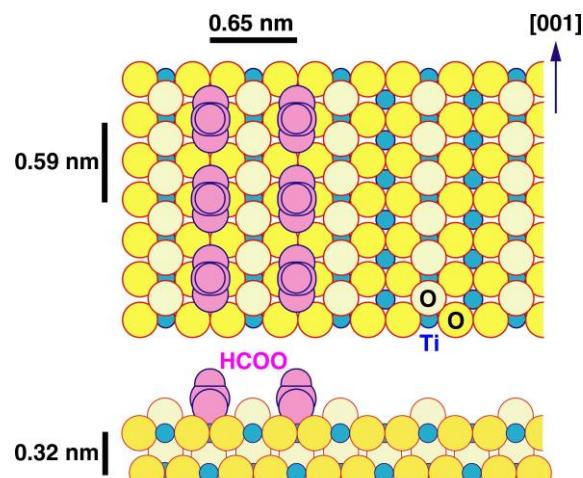


Fig. 1 Top and side views of the (110)-oriented rutile TiO_2 surface. Small blue and large yellow spheres represent Ti^{4+} and O^{2-} ions, respectively. Ti^{4+} ions are exposed on the vacuum annealed surface, as shown on the right side of the figure. Pink HCOO⁻ ions are adsorbed on the Ti^{4+} ions, as shown on the left, when the surface is exposed to HCOOH vapor.

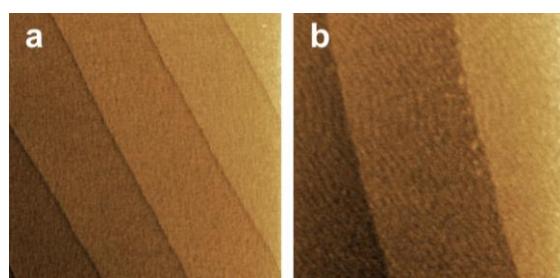


Fig. 2 Topographic images of (110)-oriented TiO_2 wafers immersed in the model lubricants. Image size: 1 μm square. a: pure hexadecane. b: hexadecane containing palmitic acid of 1000 ppm.

4. 計測結果

純ヘキサデカンとパルミチン酸含有ヘキサデカン（濃度 1000 ppm）に浸漬した酸化チタン基板の形状像を Fig. 2 に示す。どちらの表面も、横幅 200 nm を越える結晶面（テラス）が階段状に連なっていた。AFM で計測した階段部分の段差（ステップ高さ）は 0.3 nm で Fig. 1 に示した表面構造モデルから想定される段差と一致した。

パルミチン酸を含む油中で測定した形状像 (Fig. 2b) にパルミチン酸が酸化チタン表面に吸着した形跡は認められなかった。ただし、濃度 1000 ppm で添加したパルミチン酸が酸化チタン表面を隙間なく覆う吸着膜を形成していたとすれば、形状像に現れない可能性がある。

これを検証するために、Fig. 2a と 2b の酸化チタン表面に AFM 探針を圧入しながら探針にはたらく力を測定した。酸化チタン（ヤング率：250 GPa）とシリコン（同：130 GPa）を剛体とみなせば、シリコン探針の先端が酸化チタンに接触した状態からプローブの根元を z だけ降下させても探針は酸化チタンに圧入せず、カンチレバーがたわんで探針を圧入しようとする力が生じる (Fig. 3a)。一方、パルミチン酸吸着膜が酸化チタンを覆っている場合には圧入力に押された探針が吸着膜に深さ δ だけ圧入する (Fig. 3b)。

モデル潤滑油中で AFM 測定した結果をもとに、圧入力と圧入深さ δ の関係（圧入カーブ）を算出して Fig. 4 に示す。パルミチン酸を含まないヘキサデカン中（カーブ a）では、圧入力を 0 から 50 nN まで増やすとともに、探針が深さ 1.5 nm まで圧入した。酸化チタンとシリコンのヤング率が有限であるために圧入が生じたと解釈する。

パルミチン酸を添加したヘキサデカン中（カーブ b）では、0 から 5 nN の弱い圧入力のもとで 1.8 nm まで探針が圧入した。さらに強い圧入力（5–50 nN）をかけると、純ヘキサデカン中で測定したカーブ a と平行線を描いて圧入深さが増加した。5 nN の圧入力を加えることで、探針がパルミチン酸吸着膜の根元まで圧入し、それ以上の力を加えることで酸化チタンへの圧入が生じたと解釈する。

2 本の圧入カーブをこのように解釈すると、カーブ b における 5 nN での圧入深さ 1.8 nm はパルミチン酸吸着膜の厚さに相当する。パルミチン酸の分子長（分子両末端の炭素原子間距離：1.9 nm）が圧入カーブから求めた膜厚に一致したことから、酸化チタンに吸着したパルミチン酸が単分子膜を形成したと結論する。

曲率半径が 7 nm の探針を弾性体膜に深さ 2 nm まで圧入すると、探針と膜の接触面は半径 5 nm の円となる (Fig. 5)。この円の面積は 80 nm^2 であり、圧入力 5 nN を接触面積で除した圧入圧力は 0.06 GPa となる。パルミチン酸単分子膜を弾性体とみなし、極端な仮定ではあるが、ヤング率と等しい圧入圧力をかけることによって探針が単分子膜の根元まで圧入したと仮定すると、パルミチン酸単分子膜のヤング率を 0.06 GPa と推定できる。炭化水素分子が凝縮した固体であるポリエチレンのヤング率は、分子パッキングの粗密に応じて 0.4–1.3 GPa となることが知られている⁵⁾。圧入カーブから推定したパルミチン酸単分子膜のヤング率はポリエチレンのヤング率より一桁小さい。

本研究は科学研究費挑戦的研究（萌芽）No. 21K18935 および基盤研究（S）No. 23H05448 の支援のもとで実施した。

文献

- 1) S. Moriguchi, et al. ACS Omega 4, 17539 (2019); 森口志穂ほか, トライボロジスト 64, 648 (2019).
- 2) U. Diebold, Surf. Sci. Rept. 48, 53 (2003); 大西洋, 触媒 45, 603 (2003).
- 3) H. Onishi and Y. Iwasawa, Chem. Phys. Lett. 226, 111 (1994); 大西洋, 表面科学 17, 188 (1996).
- 4) 浅川雅・岡嶋孝治・大西洋：走査型プローブ顕微鏡，共立出版 (2017) 5 章.
- 5) 東京天文台編：理科年表，丸善 (2016) .

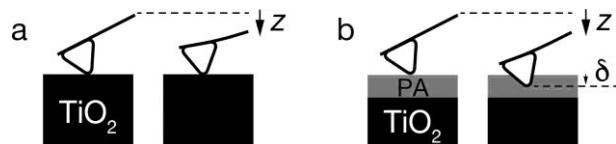


Fig. 3 Nanometer-scale indentation probe by AFM. a: No indentation on the TiO_2 substrate. b: Indentation by δ into the palmitic acid layer (PA).

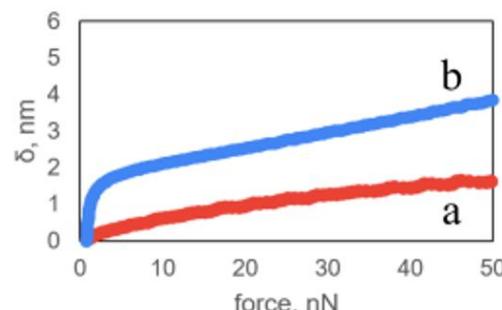


Fig. 4 Indentation depth of the AFM tip, δ , as a function of indentation force on $\text{TiO}_2(110)$ wafers. Curves a and b were determined in pure hexadecane and hexadecane containing palmitic acid, respectively.

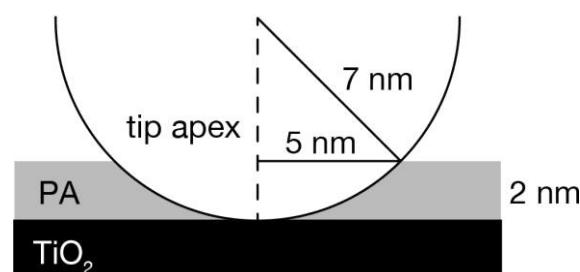


Fig. 5 The palmitic acid layer (PA) fully indented by an AFM tip. Spherical radius of the tip apex: 7 nm. PA thickness: 2 nm.