

分子動力学法による酸化グラフェンの水・油潤滑下での摩擦特性解析

Friction properties analysis of graphene oxide
under water and oil lubrication by molecular dynamics simulation

兵庫県立大・情報（院）*友清 貴之 兵庫県立大・情報（正）鷺津 仁志

Takayuki Tomokiyo*, Hitoshi Washizu*

*University of Hyogo

1. はじめに

層状化合物はその優れた物理的・科学的特性から様々な分野で注目されており、グラファイトや二硫化モリブデンなどに代表されるように層状にシート状の分子が重なり、層間の分子間力によって整合した構造をしている。これらは、低摩擦特性を示すことから固体潤滑材として産業界においては使用されている。その一種である、酸化グラフェン (Graphene Oxide: GO) は天然グラファイトを剥離・酸化させることで合成でき、グラフェンと同様の二次元構造を継承したシート状のナノ材料で、電気絶縁性であり、機械的強度が高いことから電子デバイスなど様々な用途で使用されている。加えて、グラフェンと比較して親水性であるため、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。これらの特徴から、これまでに水潤滑、およびアルキル基による修飾がなされた場合、油潤滑においても低摩擦性を有することが分かっている。また炭素材料であることから、添加剤として広く使用され重金属を含む ZnDTP / MoDTC に比べ環境負荷が小さい。以上のことから酸化グラフェンは添加剤として有望であると思われる¹⁻⁴⁾。一方で、これまでに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、グラファイト移着片の熱回避運動による低摩擦機構⁵⁻⁷⁾とは別の摩擦特性を有することが予想される。同様に、単層のグラフェンシートによる低摩擦機構^{8,9)}とも違う摩擦特性であると思われる。

また、分子シミュレーションを用いた酸化グラフェンの解析は、機械特性や酸化グラフェンシート単体での摩擦摩耗特性に関するなどが事例^{10,11)}として挙げられるが、層状かつ溶媒中での摩擦特性に関する解析例は少ない。そこで本研究では、反応力場 Reactive Force Field (ReaxFF) を用いた分子動力学 (MD, Molecular Dynamics) シミュレーションにより、層状の酸化グラフェンシートモデルを作成し、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、分子構造および電荷分布である。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で、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酸化グラフェンの層間にに関するダイナミクスを議論できたが、本研究では水潤滑、およびアルキル修飾の有無による条件での油潤滑での摩擦特性の解析を行った。

2. 解析手法

層状酸化グラフェンシートの摩擦挙動について、MD シミュレーションを行う。Figure 1 に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、窒素に対応していて、比較的大規模な分子系における化学反応を扱える Reactive 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。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 軸、z 軸方向に広がっていくようにモデルを作成した。官能基の位置にランダム性を持たせるために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 5 層に重ね、下部から 2、3 層目の間に水分子、または油分子 (3,5-diethyldecane) を加え層状酸化グラフェンシートをモデリングした。また、アルキル修飾には実験にて酸化グラフェンの油中への分散性能が確認されているオレイルアミン ($C_{18}H_{37}N$) を使用し、酸化グラフェン中の酸素官能基に結合するという仮定の下でモデリングを行った。モデリング図を Figure 2 に示す。NVT アンサンブルで系の温度は 300 K で制御する。刻み時間を 0.1 fs とし 50 ps の構造緩和シミュレーションを行った。そして、上下に速度を与える剛体として扱うグラフェンシートを配置し、0.1 GPa の荷重を加え押し付けて、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。摩擦シミュレーションは、100 ps 行った。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”) を用いた。

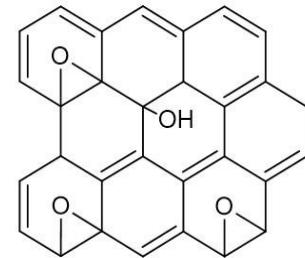


Fig.1 Chemical formula for GO

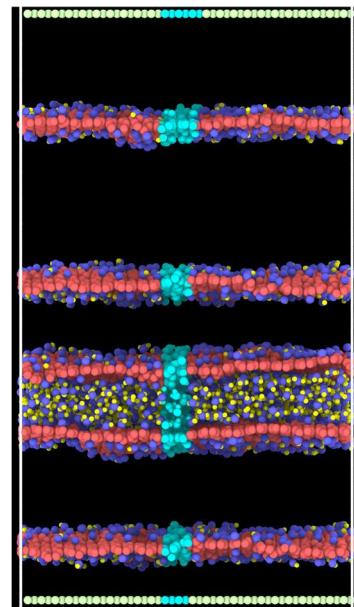


Fig. 2 Model of multi-layer GO

3. 結果と考察

本シミュレーションにおける層状酸化グラフェンの摩擦特性は Fig. 3 に示すように、水潤滑とアルキル修飾酸化グラフェン使用条件では油潤滑でも低摩擦性が示唆され、単純な酸化グラフェンは油潤滑下で前述の 2 条件に比べ摩擦係数が高い値を示す。これは実験における水潤滑、油潤滑での酸化グラフェンの摩擦特性の結果と一致する。Figure 4 に水潤滑、油潤滑、それぞれでの 100 ps の摩擦シミュレーション後のスナップショットを示す。赤色が炭素、青色が酸素、黄色が水素であり、基油についてはピンク色を炭素、緑色を水素としている。また、しゅう動後の位置を確認するため初期位置で中央に水色の印を付けている。Figure 4 の比較から、水潤滑下では水の層でしゅう動が起きていると考えられる。一方で、油潤滑下では基油の層に加え下部 2 層にも差異が生じていることから酸化グラフェン同士でもしゅう動が起きているといえる。また、アルキル修飾を行った酸化グラフェンでは酸化グラフェンと油分子が一体となり移動することから、アルキル基自体の摩擦特性が影響しているのではないかと思われる。Figure 5 には酸化グラフェンの z 軸方向（速度に対し垂直方向）の変位をプロットした。水潤滑下で酸化グラフェンは安定して変位し、一方で油中では油と接触するシートが左右にずれながら変位する。これらのことから酸化グラフェンの水中、油中において異なる摩擦特性は、シートの摩擦挙動の差異によると考えられる。また、アルキル修飾を行った場合、下部の 2 枚のシートにずれる挙動が見られた。このことから、アルキル修飾により酸化グラフェンが動きやすくなり、アルキル基自体の低摩擦特性によって油潤滑下で低摩擦発現効果を発揮しているのではないかと考えられる。

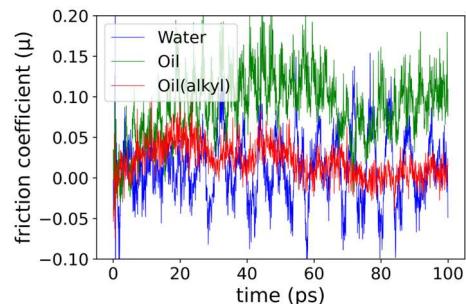


Fig. 3 Transition of Friction Coefficient

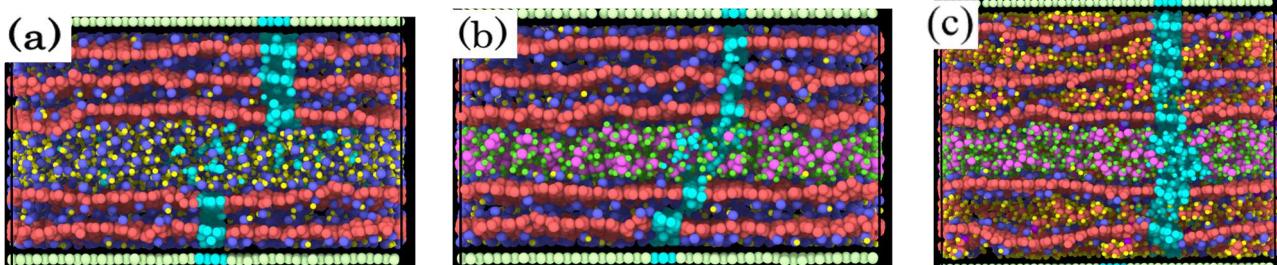


Fig. 4 Friction Results((a)Water lubrication (b)Oil lubrication (c)Oil lubrication with Alkyl Modification GO)

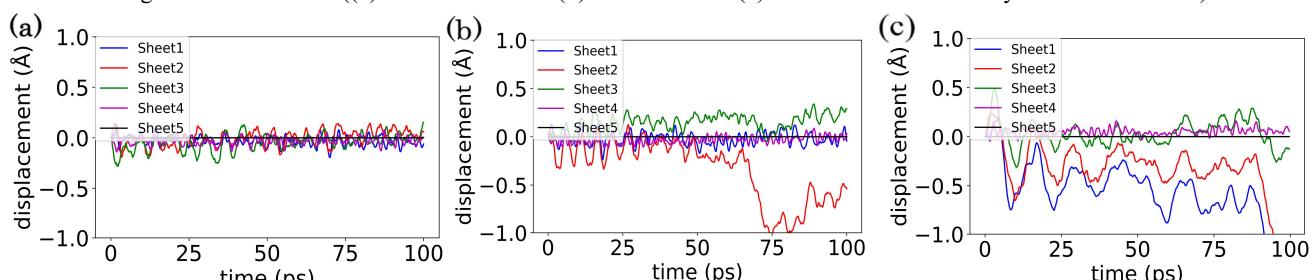


Fig. 5 Motion of each GO in z direction under sliding

((a)Water lubrication (b)Oil lubrication (c)Oil lubrication with Alkyl Modification GO)

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、水潤滑、油潤滑それぞれの摩擦特性の違いの一端を明らかにした。さらに、単純な酸化グラフェンとの比較から、アルキル基により修飾された酸化グラフェンの油潤滑下での低摩擦性発現機構が示唆された。

文献

- 1) H. Kinoshita, et al: Carbon, 66, (2014), 720.
- 2) 木之下：炭素, 283 (2018) 132.
- 3) H. Kinoshita, et al: Mech. Eng. J., 2, 6, (2015), 1.
- 4) H. Kinoshita, et al : ACS Omega, 7, (2022), 40983.
- 5) H. Washizu et al.: Faraday Disc., 156, 1, (2012) 279.
- 6) T. Maeda, H. Washizu: Microsyst, Technol., 24, 1 (2018) 757.
- 7) R. Matsuoka , Y. Ishii, H. Washizu, 7th World Tribology Congress, WTC2022, Lyon, France (2022).
- 8) Le Van Sang, et al: Langmuir, 38, 5, (2022), 1860-1868.
- 9) Le Van Sang, et al: Trib. Int'l. 165 ,(2022) , 107288.
- 10) X.Zhang et al.: RSC Adv., 7 (2017) 55005.
- 11) J.Zhang et al.: Applied Surface Science ,546, 30 April (2021), 149130.