

銅カルボキシレート構造からなる2次元金属－有機構造体の固体潤滑特性評価

Evaluation of Solid Lubrication Properties of 2D Metal-Organic Frameworks with Copper Carboxylate Coordination Structure

名工大院・工（学生）*加藤 早楽（正）江口 裕（正）前川 覚（正）糸魚川 文広（非）永田 謙二

*Sara Kato, Hiroshi Eguchi, Satoru Maegawa, Fumihiro Itoigawa, Kenji Nagata

Nagoya Institute of Technology

1. 緒言

固体接触面での摩擦や摩耗を低減させるため、種々の潤滑剤が使用されている。その中でも固体潤滑剤は、工業的に広く使用されているだけでなく、潤滑油の使用が適さない極低温や高真空中においても効果的であることが知られている。固体潤滑剤のなかでもグラファイトやMoS₂といった層状構造を有する物質は、二次元状に配列した原子がvan der Waals力などの弱い相互作用によって積層した結晶構造を持ち、これらがせん断応力によって容易に劈開するために固体潤滑性を発現する。これらはその機能性に加え入手性にも優れるため、最も使用されている固体潤滑剤の一つであるが、天然鉱物を粉碎するというトップダウン的手法により調製されるため、種々の物性を高度に制御することは難しく、潤滑剤としての材料設計の自由度は高くない。

近年、材料科学において金属－有機構造体（Metal-Organic Frameworks, MOF）への関心が高まっている。MOFは有機配位子が金属イオンを橋掛けした構造を持つ結晶性多孔物質であり、金属や配位子の組み合わせを変えることによりボトムアップ的に分子レベルで構造設計が可能である。これまでに10万種以上のMOFが報告されており、気体の貯蔵や分離、触媒として材料応用が進められている。トライボロジー分野においても、MOFの細孔構造に潤滑油を貯蔵させ、樹脂と複合させることで潤滑性を向上させた材料が報告されている¹⁾。本研究ではMOFの有する高い設計自由度に着目し、新たな固体潤滑剤を設計できると考えた。すなわち、二次元層状構造を有するMOF（2D-MOF）がグラファイトなどと同様のメカニズムで固体潤滑性を発現できると期待した。2D-MOFについてはこれまでに結晶表面でのナノトライボロジー特性などの基礎的な研究²⁾がわずかに報告されているものの、2D-MOF粉体の固体潤滑剤としての応用については検討されていない。そこで本発表では、銅イオンとベンゼンジカルボン酸（BDC）からなる2D-MOFであるCuBDCを用い、その摩擦特性の評価と固体潤滑性の発現メカニズムについて検討した結論を述べる。

2. 実験

CuBDCは既報³⁾に従い、硝酸銅(II)・三水和物とBDCをジメチルホルムアミドに溶解させ、110°Cで反応させることで合成した。また、得られたCuBDCはtert-ブタノールに分散させ、凍結乾燥することでCuBDC粉末を得た。粉体試料をエタノールに分散させ、吸引ろ過をすることでろ紙上に担持させ、台紙に接着することで摩擦試験用試験片を作製した。摩擦特性は往復摺動式ボールオンディスク摩擦試験機（Fig. 2）を用い、Table 1に示した条件で評価した。粉体試料にはCuBDCの他、比較試料としてポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、グラファイト、シリカ（SiO₂）を同様の条件で評価した。また、CuBDCと類似した化学構造を持つ配位化合物であるCuBTC（銅／ベンゼントリカルボン酸（BTC））、CuBMC（銅／ベンゼンモノカルボン酸（BMC））、についても評価した。試験後の試験片表面は種々の顕微鏡を用いて観察した。

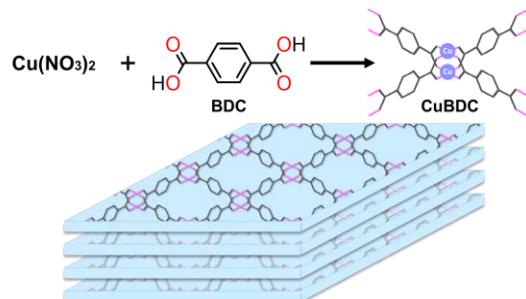


Fig. 1 Schematic image of the synthesis and layered structure of CuBDC.

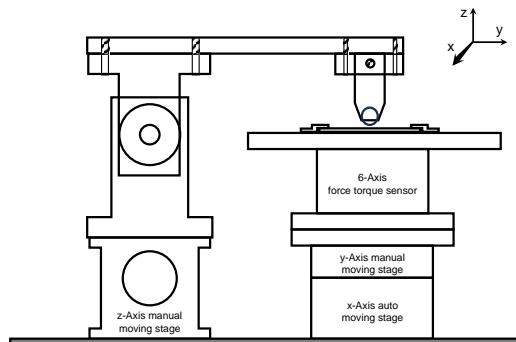


Fig. 2 Schematic image of tribological test.

Table 1 Measurement conditions of tribological test

Load	5 N
Sliding width	10 mm
Sliding speed	10 mm/s
Ball	SUJ-2(Φ4.8 mm)

3. 結果および考察

摩擦試験から得られた各粉体試料担持試験片の摩擦係数の推移を Fig. 3 に示す。SiO₂以外の粉体を担持した試験片では、摩擦係数の値がろ紙のみ (Cellulose) の場合から大きく低下した。試験開始から 2300 秒後の定常状態での摩擦係数の値を比較すると、CuBDC は 0.18 を示し、この値は既存の固体潤滑剤であるグラファイト (0.26) や PTFE (0.15) と同程度であることから、CuBDC が固体潤滑性を有することが示された。また、走査型電子顕微鏡 (SEM) により摩耗痕を観察したところ、CuBDC 試験片の摺動面ではグラファイト試験片の表面と同様の平滑な表面状態であることが明らかになった。一方、PTFE 試験片は低摩擦性を示したもの、その摺動面はろ紙纖維が露出した粗い表面状態であることから、CuBDC はグラファイトと類似したメカニズムで潤滑性を発現したと考えられる。

次に CuBDC の持つ層状構造が固体潤滑特性に与える影響を明らかにするために、類似の化学構造を持つが結晶構造の異なる配位化合物について摩擦試験を行った。金属イオンとして CuBDC と共に銅イオンを有し、配位子中のカルボン酸の数が異なる化合物として CuBTC (3D-MOF)、CuBMC (分子状錯体) をそれぞれ調製し (Fig. 4)、それらをろ紙上に担持させた試験片を用いて同様に摩擦試験を行った。その結果、摩擦係数は CuBDC (0.18) < CuBMC (0.37) < CuBTC (0.65) となり、CuBDC のみが優れた固体潤滑性を発現することが認められた (Fig. 5)。この結果は、層状結晶構造が固体潤滑性の発現において重要な要因であることを示しており、CuBDC 試料の固体潤滑性が銅イオンや有機配位子などの化学組成のみによって発現しているものではないことが示唆された。

また、摩擦試験後の試験球の表面分析を X 線光電子分光法 (XPS) により行った。Fig. 6 に Cu 2p 軌道に由来する XPS スペクトルを示す。試験球表面には Cu 成分が検出され、摩擦により CuBDC に由来する転移膜の形成が示唆された。また、このスペクトルを CuBDC 粉体と比較したところ、粉体試料ではほとんど検出されていない Cu(I) 成分の割合が増加していることが明らかとなり、転移膜形成と同時に銅イオンの還元を伴うトライボケミカル反応の進行が示唆された。これらの結果から、CuBDC の優れた摩擦特性の発現は、その層状構造に加えて、転移膜の形成も一要因として関与しており、これらの相乗効果によるものであると考えられる。

4. 結言

本研究では 2D-MOF の一つである CuBDC の層状結晶構造に着目し、新たな固体潤滑剤としての可能性について検討を行った。粉体試料を担持した試験片の摩擦試験の結果から、CuBDC は従来の固体潤滑剤と同程度の固体潤滑性を示すことが示された。また、種々の評価から固体潤滑性の発現には、CuBDC の層状結晶構造が重要であること、およびトライボケミカル反応を伴う転移膜の形成が関与していることが示唆された。

文献

- Y. Zhang *et al.*, *Langmuir*, **2022**, *38*, 10649.
- L. Liu *et al.*, *Nano Today*, **2021**, *40*, 101262.
- C. G. Carson *et al.*, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2009**, 2338.

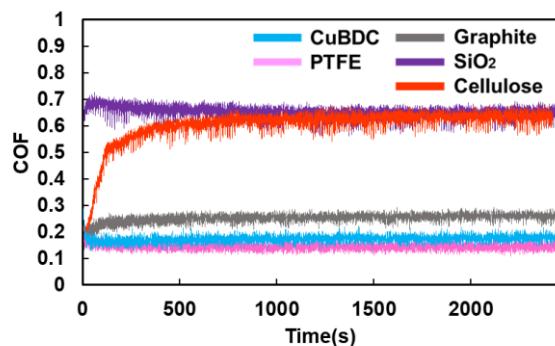


Fig. 3 Friction coefficient curves of the coordination compounds.

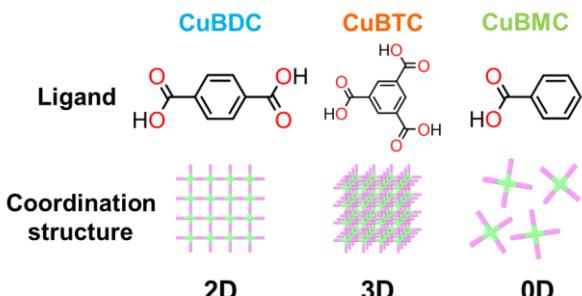


Fig. 4 Schematic images of the coordination structure of CuBDC, CuBTC and CuBMC.

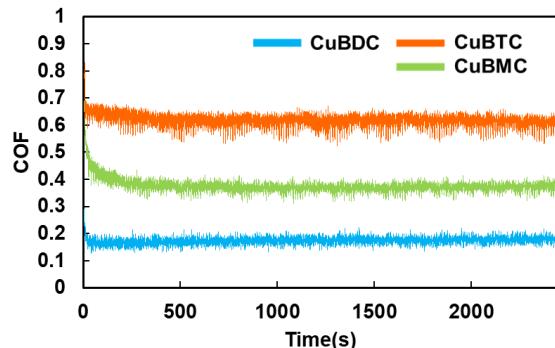


Fig. 5 Friction coefficient curves of the coordination compounds.

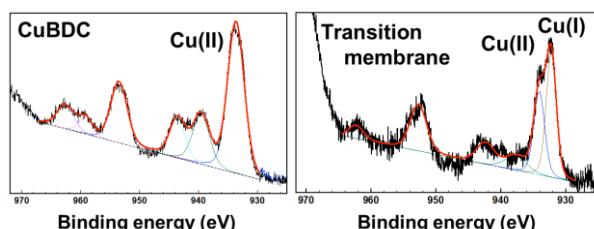


Fig. 6 Cu 2p XPS spectra of CuBDC (left) and transfer film (right).