

第一原理計算手法を用いた ta-C/ta-C 界面におけるイオン液体の摩擦シミュレーション

First-principles simulations of ionic liquids at the ta-C/ta-C sliding interface

阪公大・工（学）*石 祐人 理科大・工（正）佐藤 魁星 理科大・工（正）佐々木 信也

阪公大・工（正）桑原 卓哉

Yuto Seki *, Kaisei Sato**, Shinya Sasaki**, Takuya Kuwahara*

*Osaka Metropolitan University, **Tokyo University of Science

1. 諸言

近年、持続可能な社会の実現に向けて環境負荷の改善及び、低摩擦化・耐摩耗性の向上が求められており、従来自動車用エンジン油に用いられてきたるジアルキルジチオリン酸塩などの環境負荷の大きい潤滑油添加剤に代わる新規潤滑材の開発が急務である。イオン液体は、カチオンとアニオンで構成され、常温・常圧化において液体状態にある塩であり、高い化学的安定性や、不揮発性、高比熱等の優れた特徴を有し、環境負荷の小さい新たな潤滑剤として注目されている。これまでに、イオン液体の摩擦特性に関する様々な実験が行われてきており、上村らの実験によると、試料として[BF₄]を用いて四球摩擦試験を行うとポリ- α -オレフィンと比べ摩擦痕が改善し潤滑特性が向上していることが確認された 1)。同様に[BF₄]を添加した鋼に対して往復動摩擦試験を行い TOF-SIMS を用いて表面分析を行うと FeF⁺, B⁺の生成が確認されアニオン構造に由来する潤滑膜の形成がなされ摩擦特性に影響を与えているということが示唆された。実際の摩擦係数は七尾らの実験によるとポリ- α -オレフィンに対してジアルキルジチオリン酸亜鉛及びトリヘキシルテトラデシルフォスフォニウムビス-2-エチルヘキシルフォスフェートをそれぞれ 1wt%添加したものの摩擦係数による潤滑性を比較すると室温では同等の性能、高温化においてもイオン液体は低摩擦・低摩耗を維持する結果となりイオン液体の潤滑剤利用としての可能性を有した結果となった 2)。しかし、実験による摩擦界面の原子・ナノスケールでのミクロな解析が困難であり、摩擦特性や反応膜の生成メカニズムは明らかになっていない。そこで、本研究では、有機系摩擦調整剤を用いた潤滑環境下において 0.01 以下の超低摩擦状態を実現できる水素非含有テトラヘドラルアモルファスカーボン(ta-C)と、代表的なイオン液体である[BMIM][PF₆]を用いて量子化学計算分子動力学シミュレーションを行い、摩擦界面におけるイオン液体の化学構造及び反応メカニズムを解明することを目的とする。

2. 研究手法

本研究では、第一原理計算手法の一つである密度汎関数理論（DFT）法を用いた分子静力学計算及び分子動力学シミュレーションを行う 3)。シミュレーションモデルを Fig. 1 に示す。2 つの DLC 表面（スラブ）モデルの間に 1 対の [BMIM][PF₆] を配置することで、ta-C/[BMIM][PF₆]/ta-C 界面をモデル化した。ta-C 表面モデルは、セルに炭素原子を配置したランダムモデルを 8000 K まで加熱後 300 K まで冷却し、片面につき 4 つ酸素吸着させることで作成した。分子静力学計算では、上部に配置したスラブを Z 軸に平行に準静的に下部スラブに近づけることにより圧縮計算を行った。化学構造の異なる ta-C 表面及び[BMIM][PF₆]の初期配置をランダムに変更したモデルを 4 パターン作成し、同様の計算を実施した。一方、分子動力学計算では、上部のスラブの上端に上方から圧力（10 GPa）と速度（100 m/s）を加えることでせん断を行う 4)。系の温度は、Langevin 熱浴を用いて 800 K 一定に制御する。

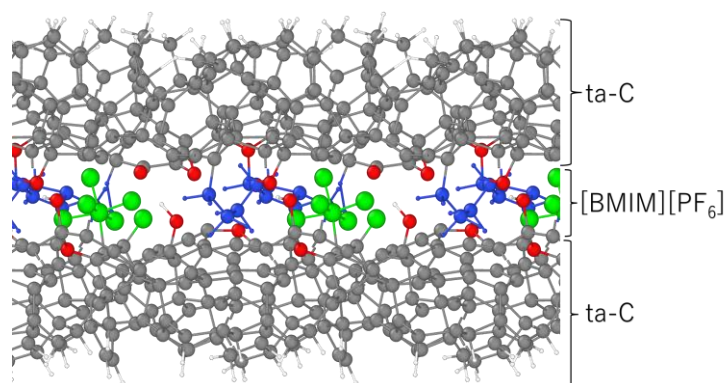


Fig.1 Simulation model of compression and sliding of [BMIM][PF₆] confined between ta-C surfaces.

3. 結果

3.1 ta-C 表面と[BMIM][PF₆]の界面の準静的な圧縮シミュレーション

準静的な圧縮シミュレーションを行った際のスラブ間距離と圧力の関係及び化学構造変化を Fig. 2 に示す。圧縮に伴い[BMIM]のイミダゾリウム基が ta-C 表面に対して平行になり、圧力が 2.26 GPa に達するとイミダゾリウム基の二重結合部と上部の ta-C 表面が反応し C-O, C-C 結合を生成した。その後、5.91 GPa に達するとイミダゾリウム基の 2 位の C 原子と下部の ta-C 表面が反応した。その後、6.46 GPa で[BMIM]のブチル基、メチル基の C-H が切断され H が ta-C に吸着し-OH を形成し[BMIM]自体も ta-C に吸着することで[BMIM]の膜を形成した。さらに圧縮を続けると 9.07 GPa で、[PF₆]の P-F 結合が切断され ta-C 表面と C-P, C-F 結合を形成し PF₅ の膜の形成が確認された。また、異なる計

算モデルを用いたとき、3.98 GPa においてブチル基、メチル基から反応を起こし[BMIM]の膜を形成し、その後 15.50 GPa で[PF₆]が反応し ta-C と C-P, C-F 結合を形成し PF₅ の膜の形成が確認された。合計で 4 つの酸素添加 ta-C 水素終端表面モデルでシミュレーションを行い[BMIM]の平均反応圧力は 3.35 GPa, [PF₆]の平均反応圧力は 9.84 GPa となった。よって、圧力により反応により反応が促進され、低圧力域では[BMIM]の反応膜が形成され、高圧力域では[BMIM]の分解が進行すると、ともに[PF₆]の反応が起こることが示唆された。

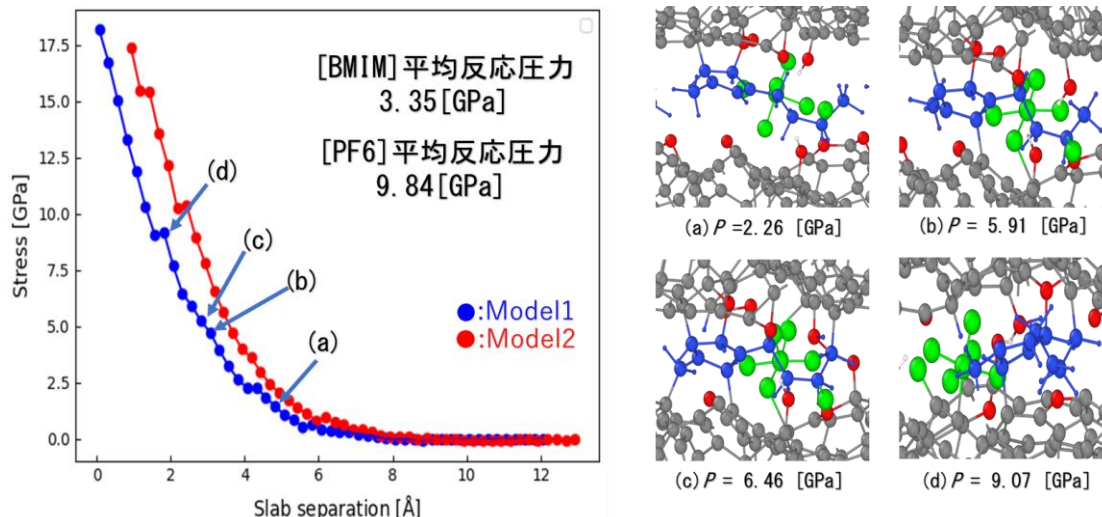


Fig.2 Pressure change diagram and atomic configuration of compression simulation of [BMIM][PF₆] confined between ta-C surfaces.

3.2 ta-C 表面と[BMIM][PF₆]のせん断シミュレーション

次に、準静的な圧縮計算を 10 GPa まで行ったモデルを初期構造として第一原理分子動力学法を用いてせん断シミュレーションを行った。せん断下における界面構造の変化を Fig. 3 に示す。モデルは静的圧縮を行い[BMIM]はイミダゾリウム基、ブチル基、メチル基においてそれぞれ ta-C 表面と反応し吸着され、また[PF₆]が反応し[PF₅]が生成された直後のものを用いた。せん断開始直後、[BMIM] のイミダゾリウム基が開環し[BMIM]の分解がさらに促進された。下部 ta-C 表面に吸着した PF₅ は、上部 ta-C 表面の O 原子と結合を生成すると同時に F が解離することで PF₄ が生成した。これにより、ta-C 表面において PF₄-O 末端基を生成した。その後、さらにアニオンの分解が進行することで液中において PF₃, HF を生成した。以上より、準静的な圧縮シミュレーションでは見られなかった反応がせん断によって促進され、カチオン・アニオンの両方の分解が進み ta-C 表面に対して膜の形成が進んでいくことがわかった。

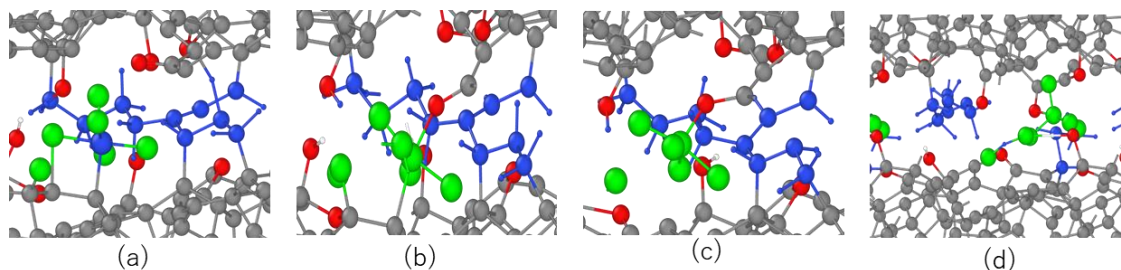


Fig.3 Atomic configuration of sliding simulation of [BMIM][PF₆] confined between ta-C surfaces.

4. 結言

第一原理分子動力学法を用いた ta-C/ta-C 界面における[BMIM][PF₆]の圧縮、せん断シミュレーションにより、カチオンとアニオンでは反応性が大きく異なることを明らかにした。これは荷重を制御することで、反応膜及び界面構造が制御可能であることを示唆しており、それにより摩擦特性も制御可能であることを示唆している。今後は DOS を用いて圧力や電子状態の関係性を調べるとともに O-PF₅ や O-PF₄ 膜やカチオンによる膜が表面に多く吸着したモデルを作成し、摩擦係数との相関を明らかにする。

参考文献

- 1) 上村秀人：潤滑油としてのイオン液体-そのトライボロジー特性と潤滑油としての可能性，石油学会 年会・秋季大会講演要旨集 第 37 回石油・石油化学討論会（札幌），(2007)127-128.
- 2) J. Qu, H. Luo, M. Chi, C. Ma, P. J. Blau, S. Dai, M. B. Viola ; Tribology International, 71, 88 (2014)
- 3) T. D. Kühne, M. Iannuzzi, M. Del Ben, V. V. Rybkin, P. Seewald, F. Stein, T. Laino, R. Z. Khaliullin, O. Schütt, and F. Schiffmann: CP2K: An electronic structure and molecular dynamics software package-Quickstep: Efficient and accurate electronic structure calculations, The Journal of Chemical Physics **152**, (2020).
- 4) L. Pastewka, S. Moser, and M. Moseler : Atomistic insights into the running-in, lubrication, and failure of hydrogenated diamond-like carbon coatings, Tribology Letters **39**, 49 (2010).