

分子動力学法による多層酸化グラフェンの摩擦特性に関する解析

Molecular Dynamics Analysis of Friction Properties of Multilayer Graphene Oxide

兵庫県立大・情報（院）*友清 貴之 兵庫県立大・工学（正）木之下 博 兵庫県立大・情報（正）鷲津 仁志

Takayuki Tomokiyo*, Hiroshi Kinoshita*, Hitoshi Washizu*

*University of Hyogo

1. はじめに

グラファイトやカーボンナノチューブに代表される炭素系ナノ材料はその性質や構造から固体潤滑材として期待され、これまで様々な研究が行われてきた。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したシート状のナノ材料である。特徴としては電気絶縁性であり、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せている。加えて、酸素官能基を含むことで親水性であり、極性溶媒に容易に分散することが可能である。そして、これまでに水潤滑、およびアルキル基による修飾がされた場合、油潤滑においても低摩擦性を有することが明らかとなっている。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 GO は添加剤として有望であると考えられる^{1,2)}。

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酸素官能基を含むことで層構造が異なり、グラファイト移着片の熱回避運動による低摩擦機構³⁻⁵⁾とは別の摩擦特性を有することが予想される。

また、分子動力学 (MD, Molecular Dynamics) を用いた GO の解析は、機械特性や GO と DLC 間での摩擦摩擦特性に関するなどが事例^{6,7)}として挙げられるが層状かつ溶媒を含む系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 MD シミュレーションにより、層状の GO モデルを作製し、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。先行研究では水環境中の GO の層間に関するダイナミクスや層状 GO モデルでの摩擦特性について議論できたが、本研究では GO シートおよび溶媒の層数を増やし水潤滑、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 GO 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 GO 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分子モデルを作製した。官能基の位置にランダム性を持たせるため、GO シートを 3 種作製し、3 つのシートが交互になるように 7 層に重ね、上部から 3, 4 層目 5, 6 層目の間に水分子、または油分子 (3,5-diethyldodecan) を加え層状 GO 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 GO の油中への高い分散性能が確認されているオレイルアミン (C18H37N) を使用し、GO 中のヒドロキシ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 Figure2 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 の構造緩和とシミュレーションを行った。そして、上下に速度を与えず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、最上層の GO シートを 10 m/s でスライドさせることによって摩擦のシミュレートを行った。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”) を用いる。

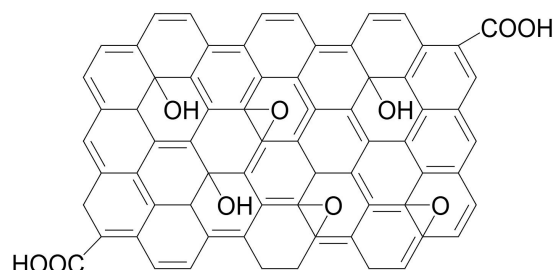


Fig.1 Chemical formula for GO

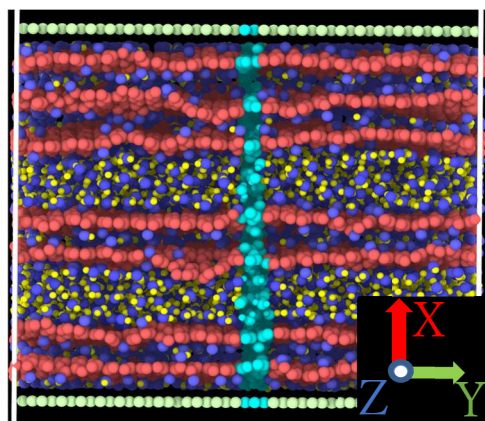


Fig. 2 Model of multi-layer GO

3. 結果と考察

本シミュレーションにおける層状 GO の摩擦特性は Figure3 に示すように、水潤滑条件が最も低く、次にアルキル修飾 GO を使用した油潤滑でも摩擦係数 0.05 程度の低摩擦性が示唆され、非修飾の GO での油潤滑条件では前述のアルキル修飾 GO 使用条件よりも摩擦係数が高い値を示した。これは実験における水潤滑、油潤滑での GO の摩擦特性の結果と傾向が一致すると考えられる。Figure4 に水潤滑、油潤滑、それぞれの 100ps の摩擦解析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。Figure5 には GO の y 軸方向の変位をプロットした。Figure4 および Figure5 より水中および油中では非修飾 GO は接触する層同士で変位し、一方でアルキル修飾 GO では最下層のシートと基板間およびそれぞれの層間にも差異が生じる。次に Figure 6 には GO の z 軸方向の変位をプロットした。Figure6 から水中では水に挟まれた層が左右に大きく変位する。次に油中では油に挟まれる層がその他の層に比べ変位しているが水中に比べると変位量は小さい。アルキル修飾 GO の場合、z 軸方向にも各層がずれながら変位する。これらのことから GO は水中、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、最下層と基板およびそれぞれの層間にも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 GO が動きやすくなり、低摩擦性を発現するのではないかと考えられる。

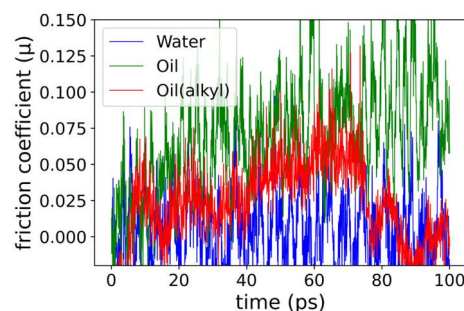


Fig. 3 Transition of Friction Coefficient

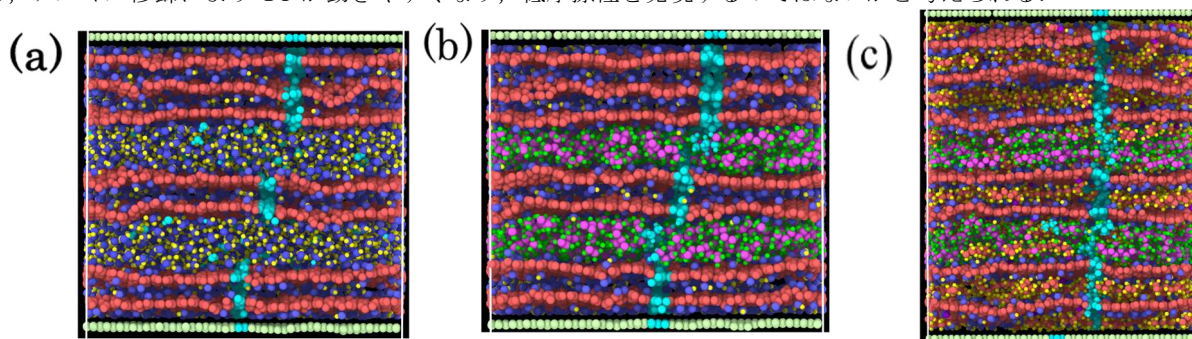


Fig. 4 Friction Results((a)Water lubrication (b)Oil lubrication (c)Oil lubrication with Alkyl Modification GO)

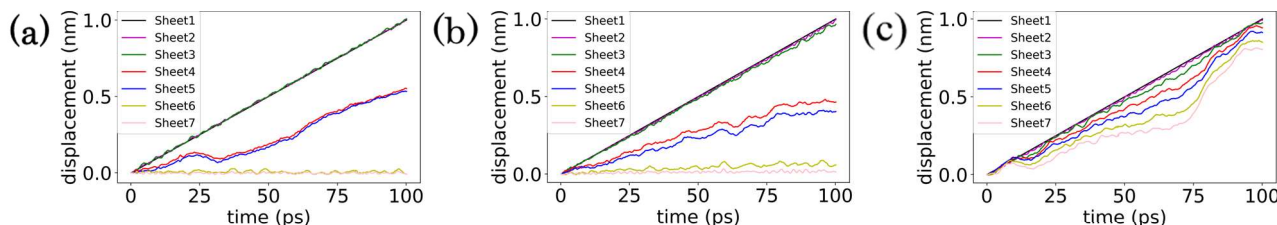


Fig. 5 Motion of each GO in y direction under sliding

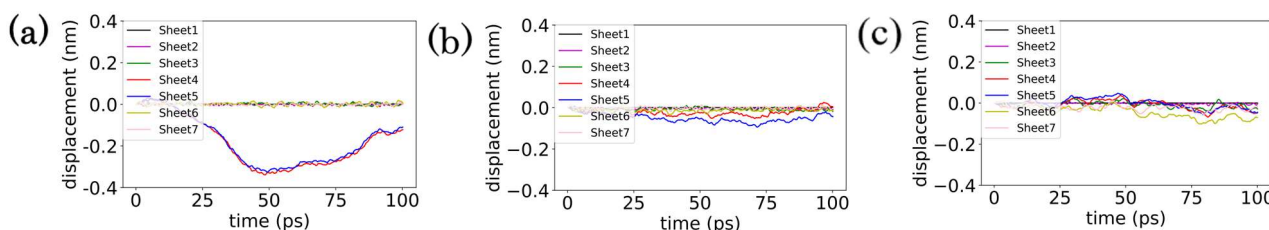


Fig. 6 Motion of each GO in z direction under sliding

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。さらに非修飾の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: Mech. Eng. J., 2, 6, (2015), 1.
- 2) H. Kinoshita, et al. : ACS Omega,7, (2022), 40983
- 3) H. Washizu et al.: Faraday Disc., 156, 1, (2012) 279.
- 4) T. Maeda, H. Washizu: Microsyst. Technol., 24, 1 (2018) 757.
- 5) 松岡, 石井, 鷲津: トライボロジー会議 2020 秋 別府 予稿集 (2020), 104.
- 6) X.Zhang et al.: RSC Adv., 7 (2017) 55005.
- 7) J.Zhang et al.: Applied Surface Science ,546, 30 April (2021), 149130