

ta-C/[BMIM][PF₆]/ta-C 界面における超潤滑発現メカニズムに関する量子化学計算 Superlubricity mechanism at the ta-C/[BMIM][PF₆]/ta-C sliding interface revealed, by quantum chemical simulations

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

Diamond-Like Carbon(DLC)はダイヤモンド構造である sp³ とグラフェン構造の sp² から構成されるアモルファス材料であり、摩擦・摩耗の低減に効果がある。特に水素非含有テトラヘドラルアモルファスカーボン(ta-C)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示すことが知られている 1)。De Barros Bouchet らのオレイン酸を用いた ta-C の摩擦試験では開始直後から 0.005 の極めて低い摩擦係数を長時間維持する結果が得られている 2)。このような特性を持つ ta-C の潤滑剤として、近年では従来の有機系摩擦調整剤に加えて、イオン液体の利用が注目されている。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、環境負荷の低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おり、上村らの実験によると、試料としてカチオンに N,N-ジエチル-N-メチル-N-(2-メトキシエチル)アンモニウム、アニオンに[BF₄]を用いて四球摩擦試験を行うとポリアルファオレフィンと比べ、摩擦痕の深さが薄く潤滑特性が向上していることが確認された。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ことが示唆された 3)。また、Horng による[BMIM][PF₆]を用いた鋼の摩擦試験では摩擦係数は 0.08 と超潤滑の発現がみられている 4)。しかし、実験による摩擦界面の原子・ナノスケールでの解析が困難であり、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、ta-C と代表的なイオン液体である[BMIM][PF₆]を用いて分子静力学計算を行うことで、摩擦界面におけるイオン液体のトライボケミストリー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を行う 5)。この際、基底関数には TZVP-MOLOPT-GTH、汎関数には TZVP-MOLOPT-GTH を用いる。シミュレーションモデルを Fig. 1 に示す。シミュレーションモデルは 2 つの ta-C 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 界面をモデル化する。ta-C 表面モデルは、10 Å×10 Å×6 Å のセルに密度 2.8 g/cm³ になるように炭素原子を 84 個配置したランダムモデルを 5000 K で 2 ps 加熱後 0.1 ps ごとに 100 K ずつ冷却し最終的に 300 K まで冷却している。その後、スラブの Z 軸方向の片端を水素終端し、片面につき 8 つ酸素吸着させることで作成する。分子静力学計算では、上下の ta-C モデルの両端 3 Å ずつの座標を固定し、上部に配置したスラブを Z 軸に平行に 0.25 Å に下部スラブに近づけ、その後構造最適化を行う。この作業を繰り返すことで準静的に圧縮計算を行う。その後、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合計で 10 種類作成し、同様の計算を実施する。

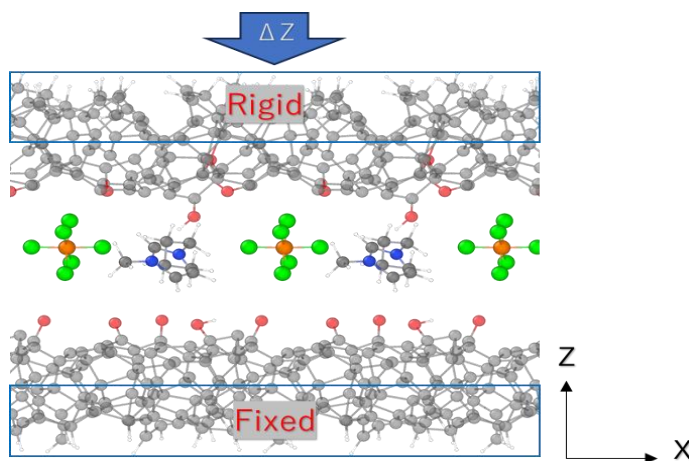


Fig.1 Simulation model of [BMIM][PF₆] confined between, ta-C surfaces.

3. 結果

3.1 ta-C/[BMIM][PF₆]/ta-C 界面モデル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圧力と C-H、C-F、C-P、O-P 結合の反応回数の累積ヒストグラムを Fig. 2 に示す。圧縮時の[BMIM]の反応は大きく 3 種類に分かれ、ブチル基、メチル基の水素が取れ、水素と炭素が ta-C に吸着する反応、イミダゾリウムリングの 1 位と 2 位の炭素が反応し、ta-C の炭素に吸着する反応である。ブチル基および

メチル基から反応を起こすモデルは 6 モデル、イミダゾリウムリングから反応を起こすモデルは 4 モデルである。[PF₆] は全てが P-F 結合が切れ、フッ素と[PF₅]もしくは[PF₄][PF₃]が ta-C に吸着を起こした。その際、7 モデルが ta-C の酸素と反応を起こし O-P 結合により o-PF₅ を生成し残りの 3 つのモデルで C-P 結合の生成が見られ表面に酸素が存在すれば[PF₆]は酸素と優先的に反応する傾向が見られた。[BMIM][PF₆]それぞれの平均反応圧力は 6.1±2.7 GPa と 19.6±8.1 GPa となり、O-P 結合は平均反応圧力より低圧力帯でも多く反応が見られたが C-P 結合は比較的高圧力帯で返納が見られた。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 C-H 結合などの生成により [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 C-P, O-P 結合などの [PF₆] の反応が起こることが示唆された。

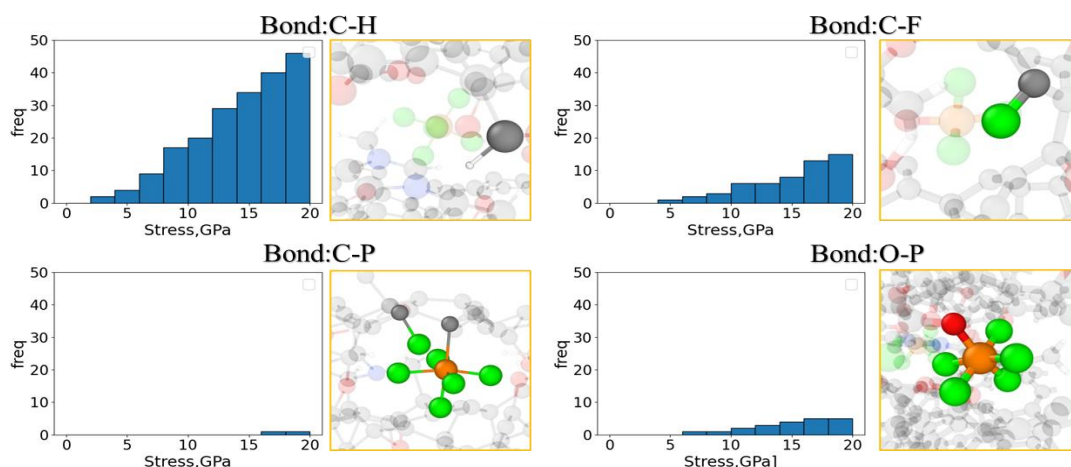


Fig.2 Cumulative histogram of pressure and numbers of C-H, C-F, C-P and O-P bonds, as functions of contact pressures.

3.1 ta-C/[BMIM][PF₆]/ta-C 界面モデルの圧縮に伴う DOS の変化

準静的な圧縮シミュレーションを行った際の圧力による、[BMIM][PF₆]と ta-C の Density of states(DOS) の変化を Fig. 3 に示す。DOS は[BMIM], ta-C は 0.2, 1.1, 3.4, 5.7 GPa, [PF₆]は 0.2, 1.1, 3.4, 5.7 GPa の 4 点で計算した。無荷重時ではフェルミ順位付近にアニオン、カチオンそれぞれのバンドギャップが存在している。荷重により、イオン液体と ta-C の物理的距離が近づき全体の DOS が変化する。それにより ta-C は負に帯電し BMIM/ta-C の相互作用が増加する。BMIM はフェルミ順位付近に電子占有が起こり、バンドギャップが短くなり、PF₆ は表面との相互作用によって安定化しピークが最大 -2.5 e 程度低エネルギー側に移動した。

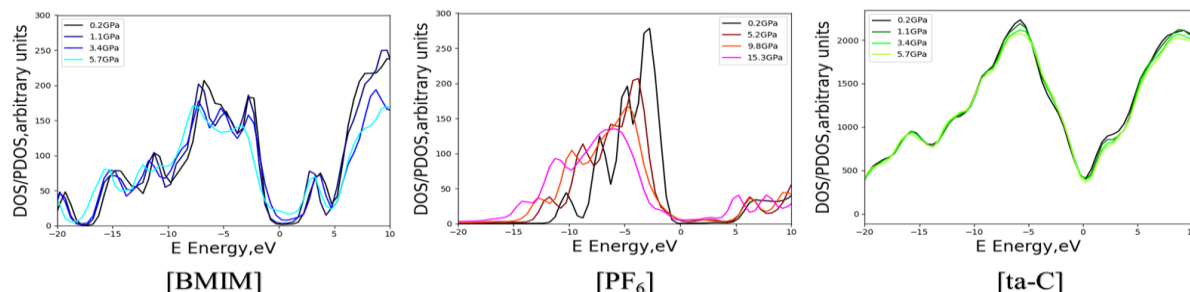


Fig.3 DOS of [BMIM],[PF₆] and ta-C with changing pressure.

4. 結言

第一原理計算手法を用いた ta-C/[BMIM][PF₆]/ta-C 界面における[BMIM][PF₆]の準静的な圧縮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 NEB を用いて圧力と活性化エネルギーの関係を調べるとともにエンタルピーを計算することによって C-F 膜生成促進による超潤滑発現メカニズムを明らかにする。

5. 参考文献

- 1) D.-W. Kim and K.-W. Kim, Wear 297, 722 (2013).
- 2) M. I. De Barros Bouchet, J. M. Martin, J. Avila, M. Kano, K. Yoshida, T. Tsuruda, S. Bai, Y. Higuchi, N. Ozawa, and M. Kubo, Scientific Reports 7, 46394 (2017).
- 3) 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.
- 4) J.-H. Horng, T.-N. Ta, R. Kreivaitis, J. Treinnyte, A. Kupcinskas, and M. Gumbyte, Lubricants 12, 53 (2024).
- 5) 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).