

金属系二次元材料 MXene と吸着系添加剤併用時のナノトライボロジー特性 Nano-Tribological Properties When Using Metal-Based 2D Material MXene and Adsorption-Type Additives in Combination

京大・工（学）*江河 日向乃 京大・工（正）平山 朋子 京都工繊大・工（正）山下 直輝
名大・理（非）松永 優希 京大・工（非）廣谷 潤 合肥工大（正）許 吉敏
合肥工大・京大（非）郑 城

Hinano Egawa*, Tomoko Hirayama*, Naoki Yamashita**, Yuki Matsunaga***, Jun Hirotsu*, Jimin Xu****,
Cheng Zheng*, ****

*Kyoto University, **Kyoto Institute of Technology, ***Nagoya University, ****Hefei University of Technology

1. はじめに

金属間の摩擦を低減する潤滑剤として、二次元材料と吸着系添加剤がある。二次元材料は層状の構造を持ち、層間のせん断力が低いことから、層間すべりによって摩擦を低減する。一方、吸着系添加剤は潤滑油に添加することで用いられる。吸着系添加剤の一つである脂肪酸は、長鎖炭化水素基とカルボキシ基で構成される。これは金属表面に吸着膜を形成することで、金属間の直接接触を緩和し、摩擦を低減すると考えられている。本研究では、金属系の二次元材料である MXene^{1),2)} に注目し、吸着系添加剤との併用時のナノトライボロジー特性を調査した。原子間力顕微鏡 (AFM) を使用して空気中、水中及び潤滑油中で MXene をコーティングした基板の観察を行った。また、AFM を用いて MXene 上で摩擦試験を行った。

2. 潤滑油と試験片

基油にはヘキサデカンを使用した。添加剤として、吸着系添加剤であるステアリン酸を使用し、ヘキサデカンに 0.2 wt% の濃度で添加した。表面観察では、シリコンウエハを UV 処理した後、MXene (Ti_3C_2) の分散液をスピコートした基板を使用した。摩擦試験では、シリコンウエハ上に 50 nm の鉄をスパッタ成膜した基板と、50 nm の銅をスパッタ成膜した基板をそれぞれ用意した。鉄基板、銅基板にそれぞれ、MXene (Ti_3C_2) の分散液をスピコートしたものを使用した。

3. 実験結果と考察

3.1 AFM による表面観察と層間距離の測定

シリコン基板上に MXene をスピコートし、空気中で AFM による表面観察を行った。実験では AFM のタッピングモードで表面を走査した。10 μm × 10 μm 領域を 256 px × 256 px, 1 Hz でスキャンした。Fig. 1 に示すように、2 μm 四方から 4 μm 四方程度の大きさの MXene のフレークが観察された。また、MXene のフレークは一部が重なり、2 層になっている様子も観察できた。

次に、基板に潤滑油と純水をそれぞれ滴下し、滴下から 1 日後に同様に表面観察を行った。空気中、潤滑油中、純水中の 3 条件において、得られた画像の高さ分布から、基板から MXene 1 層までの高さ、MXene 2 層までの高さをそれぞれ計測した。結果を Fig. 2 に示す。空気中において、1 層までの高さは 2.1 nm 程度であり、2 層までの高さは 3.4 nm 程度であった。

MXene の高さは、1 層目も 2 層目も、純水中、潤滑油中、空気中の順に高くなった。空気中の場合と比較すると、潤滑油中では、第 1 層が 0.3 nm 程度、第 2 層が 0.1 nm 程度高くなった。純水中では、空気中の場合と比較して、第 1 層が 0.9 nm 程度、第 2 層が 1.4 nm 程度高くなった。これは、基板と MXene 1 層の間や MXene の層間に、基油分子、添加剤分子や水分子が進入したことによるものであると考えられる。MXene (Ti_3C_2) は親水性が高いことが知られており、また、水分子は基油分子や添加剤分子に比べて小さいことから、

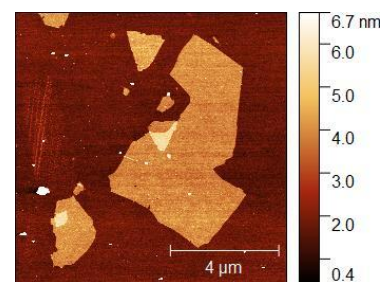


Fig. 1 AFM image of MXene

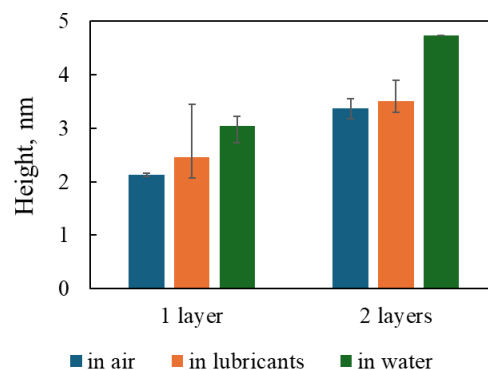


Fig. 2 Height of MXene flakes

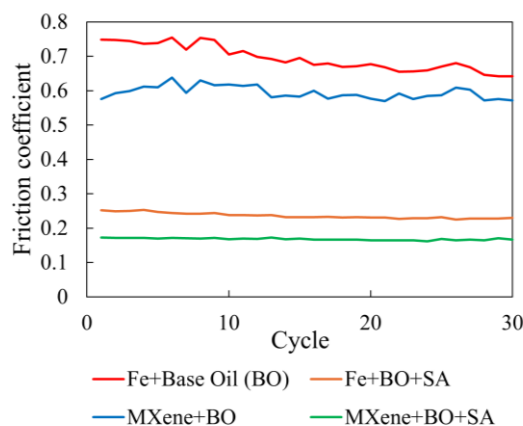


Fig. 3 AFM friction measurements on Fe with 50 nN load

潤滑油中の場合に比べて純水中の場合の方が層間への分子の進入が起りやすかったと考えられる。

空气中、潤滑油中、純水中のいずれの条件においても、MXene 1 層から 2 層までの厚さに比べて、基板上から MXene 1 層までの厚さの方が大きかった。このことから、空气中においても、基板と MXene 1 層の間に水分子等の進入があると考えられる。

3.2 AFM による摩擦試験

鉄基板上に MXene をスピコートした基板に対し、基油のみを 100 μL 滴下し、摩擦試験を行った。続いて、同じ基板に対して基油を 50 μL 吸い取り、吸着系添加剤を 0.2 wt% 加えた潤滑油を 50 μL 追加して、摩擦試験を行った。実験には先端曲率 0.3 μm のラウンドプローブカンチレバー（材質：Si）を使用した。2 $\mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ 領域を 128 px \times 128 px, 5 Hz で往復スキャンした。2 $\mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ 領域のスキャンを摺動回数 1 回とし、30 回連続摺動した。荷重は 50 nN, 200 nN とした。走査の際、MXene のフレークが存在し、鉄基板が露出している部分と混在している領域を選んで摩擦試験を行った。得られた観察像について、高さデータから MXene が存在する領域と鉄基板が露出している領域を判断し、それぞれの部分について得られた摩擦係数を平均した。各条件下での摩擦試験の結果を Fig. 3, 4 に示す。基油のみを滴下した場合、鉄基板上に比べて MXene 上の方が低摩擦を示した。また、潤滑油に吸着系添加剤のステアリン酸を加えた場合、基油のみの場合と比べて、鉄基板上でも MXene 上でも摩擦係数が低下した。MXene と添加剤を併用した場合に、最も低い摩擦係数が得られた。

銅基板に対しても、同様に摩擦試験を行った。各条件について 2 回ずつ摩擦試験を行い、連続摺動の 15 回目から 30 回目までの平均を求めた。鉄基板上での摩擦試験結果を Fig. 5 に、銅基板上での摩擦試験結果を Fig. 6 に示す。どの条件においても、摩擦係数は基油のみを滴下したときの金属上、MXene 上、添加剤を加えたときの金属上、MXene 上の順に大きかった。

基油のみを滴下したとき、鉄基板と銅基板の摩擦係数の違いは、スパッタ成膜した基板の粗さの違いによるものと考えられる。どちらの基板においても、MXene のコーティングによって、凹凸のある基板表面に層状の MXene が堆積し、粗さが小さくなったために摩擦が低減したと考えられる。ここで、MXene は基板上に 1 層から 2 層のみ堆積しており、基板の表面の粗さにある程度追従して堆積する。そこで、鉄基板を用いた実験と銅基板を用いた実験では、MXene 上においても粗さが異なり摩擦係数に影響したと考えられる。

添加剤を加えた場合には、金属基板上でも、MXene 上でも、摩擦低減効果が得られた。特に鉄基板を用いた摩擦試験では、添加剤による摩擦低減率が、鉄基板上よりも MXene 上の方が大きくなった。MXene 上においても、金属基板上に形成されるのと同様の吸着膜が形成されており、摩擦を低減していると推測される。

4. 結論

AFM を用いた表面観察により、最大 4 μm 四方程度の MXene のフレークが観察された。MXene の高さは、空气中に比べて潤滑油中、水中で高くなったため、基板-MXene 間や MXene の層間に基油分子、添加剤分子、水分子が進入したと考えられる。また、潤滑油中に比べて水中の方が層間距離が大きく、水分子が最も MXene の層間に進入しやすいと考えられる。

AFM を用いた摩擦試験により、鉄基板上、銅基板上で、MXene をコーティングすることによる摩擦低減効果が見られた。また、MXene 上の摩擦試験において、吸着系添加剤による摩擦低減効果が確認された。

文献

- 1) M. Xiaonan, L. Zheangpeng, L. Shuwen, W. Jinqing, & Y. Shengrong, 2023, Advanced Powder Materials, 2(2), p. 100092
- 2) W. James, J. Graham, W. Brian C., A. Babak, C. Arzu, 2023, Carbon, 213, p. 118284

謝辞

本研究は、JSPS 二国間交流事業（課題番号：120247408）によって実施された。ここに謝意を記す。

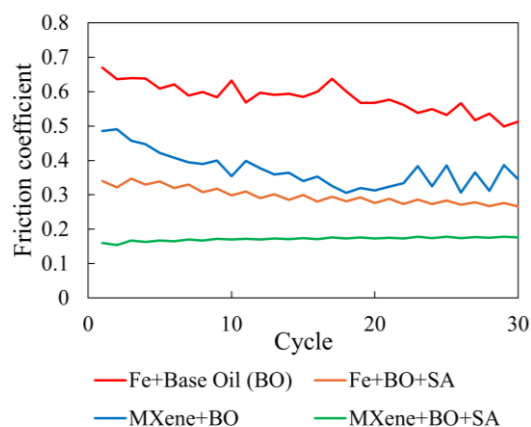


Fig. 4 AFM friction measurements on Fe with 200 nN load

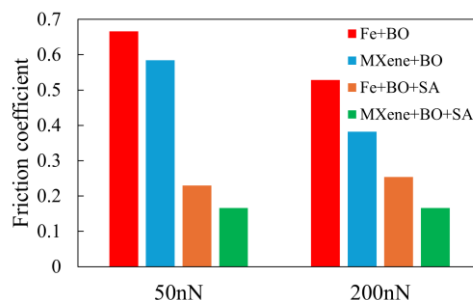


Fig. 5 Average of friction measurements on Fe

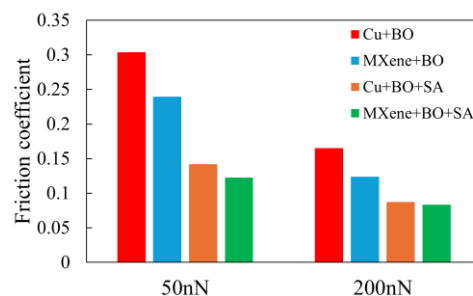


Fig. 6 Average of friction measurements on Cu