

令和 6 年 5 月 23 日現在

機関番号：13901  
研究種目：基盤研究(B) (一般)  
研究期間：2021～2023  
課題番号：21H01238  
研究課題名(和文)大規模分子シミュレーション・先端計測・化学合成による有機摩擦調整剤の精密分子設計

研究課題名(英文)Precise Molecular Design of Organic Friction Modifiers by Large-Scale Molecular Simulations, Advanced Measurements, and Chemical Syntheses

研究代表者  
張 賀東 (Zhang, Hedong)  
名古屋大学・情報学研究科・教授

研究者番号：80345925  
交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,800,000円

研究成果の概要(和文)：有機摩擦調整剤(OFM)の体系的な分子設計指針の確立を目指して、大規模分子シミュレーション・先端計測・化学合成の三者の協働により研究を進めた。具体的には、大規模分子シミュレーション法、およびシミュレーション結果を検証・補完可能な計測法を確立し、さらに新規OFM分子を設計・合成した。これらを基盤にして、分子構造が異なるOFMを含有する潤滑系について、OFM分子のナノ特性、OFM吸着膜のマイクロ特性、および系のマクロな摩擦・摩耗特性、の各項目のナノからマクロまでの階層的相関の解明に挑んだ。

#### 研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の成果は、2019年度戦略目標および研究開発目標「ナノスケール動的挙動の理解に基づく力学特性発現機構の解明」に合致している。トライボロジー分野の学術発展や、自動車などに適用可能な摩擦損失を軽減する高度な潤滑技術の確立に寄与することが期待される。摩擦損失の18～40%の低減は、世界エネルギー使用量の8.7%の削減につながり、本研究により省エネ・低炭素社会の実現への寄与が見込まれる。

研究成果の概要(英文)：Aiming to establish systematic molecular design guidelines for organic friction modifiers (OFMs), we advanced our research through the collaboration of large-scale molecular simulations, advanced measurements, and chemical synthesis. Specifically, we established large-scale molecular simulation methods and measurement techniques that can verify and complement the simulation results. Additionally, we designed and synthesized new OFM molecules. Based on these foundations, we tackled the hierarchical correlation between the nano- to macro-scale characteristics of lubrication systems containing OFMs with different molecular structures. These characteristics included the nano-scale characteristics of OFM molecules, the micro-scale characteristics of OFM adsorption films, and the macro-scale friction and wear properties of the system.

研究分野：トライボロジー

キーワード：トライボロジー 境界潤滑 分子シミュレーション

### 1. 研究開始当初の背景

世界エネルギー消費量の約 23% は、仕事せずに摩擦・摩耗で失われており、このエネルギー損失や温室効果ガスを極限まで削減できるグリーン潤滑技術が、地球温暖化防止には極めて重要である。そのため、粘性による摩擦損失を大幅に低減できる究極の潤滑油低粘度化が試みられている。しかし、摺動速度が低い場合、低粘度の潤滑油が摺動面を十分に分離できず、固体接触の発生により摩擦・摩耗が急増する。これを回避するため、潤滑油の添加剤として、摺動面に吸着膜を形成できる硫黄やリンを含む摩擦調整剤が使用されてきたが、これらの添加剤は環境負荷が大きく、炭素・水素・酸素・窒素のみを含む環境に優しい有機摩擦調整剤 (Organic Friction Modifier: OFM) (図 1) がグリーン潤滑に必須である。しかし、摺動面間ナノすきまにおける OFM 吸着膜の形成・せん断剥離・修復などの挙動は、解析・計測の困難さゆえに解明されていない。そのため、OFM の分子設計指針は未確立であり、試行錯誤的に発見した分子 (図 2a) は基本構造が 1 世紀以上も刷新されず、究極の潤滑油低粘度化に必要な性能を満たしていない。

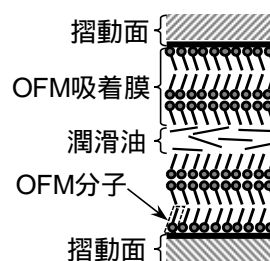


図 1 固体摺動面上の OFM 吸着膜

OFM 分子は、潤滑油への溶解性 (油溶性) および摺動面への吸着性を兼備することが必須である。それぞれは分子の無極性と極性に基づく相反する性質なので、油溶性が高い炭化水素鎖と吸着性が高い官能基 (カルボキシ基やアミドなど) から成る構造を基本とする。潤滑の原理により、OFM の性能向上には、OFM 吸着膜の垂直方向の荷重を支える能力 (負荷能力) を高く、水平方向のせん断に対する抵抗 (せん断強さ) を低くすればよいと考えられる。このコンセプトを基に、新規な OFM として、TEMPO 系分子を設計・合成した (図 2b)。最大の特徴は、負荷能力を高めるため、変形しにくい環状構造を導入し、また摺動面との相互作用を強める多点吸着ができるように、環状構造の両側に反応性が高いラジカル (不対電子をもつ原子) およびアミドを配置した点である。ピンオンディスク式摩擦試験器を用いて特性を測定した結果、高性能な従来 OFM であるステアリン酸に比べて、新規な Amide-TEMPO は、高荷重条件下での長時間摺動に対しても安定した低い摩擦係数を示すことを確認した。しかし、従来の OFM のように、優れた摩擦特性の分子的な起源は定性的には理解できるが、定量的・体系的な分子設計指針が未確立なので、さらなる性能向上のための分子構造は不明であった。

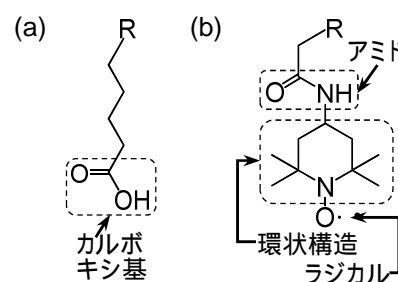


図 2 (a) 従来の OFM と (b) 新規な Amide-TEMPO 系 OFM

以上を基に、新規な OFM として、TEMPO 系分子を設計・合成した (図 2b)。最大の特徴は、負荷能力を高めるため、変形しにくい環状構造を導入し、また摺動面との相互作用を強める多点吸着ができるように、環状構造の両側に反応性が高いラジカル (不対電子をもつ原子) およびアミドを配置した点である。ピンオンディスク式摩擦試験器を用いて特性を測定した結果、高性能な従来 OFM であるステアリン酸に比べて、新規な Amide-TEMPO は、高荷重条件下での長時間摺動に対しても安定した低い摩擦係数を示すことを確認した。しかし、従来の OFM のように、優れた摩擦特性の分子的な起源は定性的には理解できるが、定量的・体系的な分子設計指針が未確立なので、さらなる性能向上のための分子構造は不明であった。

### 2. 研究の目的

以上の背景から、OFM の体系的な分子設計指針の確立を目指して、本研究では、大規模分子シミュレーション・先端計測・化学合成の三者の協働により、現有と新規設計・合成する OFM 分子について、分子構造と分子のナノ特性 (原子間結合エネルギーや表面吸着・脱着エネルギー、配向、など)、吸着膜のマクロ特性 (構造や、負荷能力、せん断強さ、など)、およびマクロな摩擦・摩耗特性との階層的相関を解明することを目的とした。

### 3. 研究の方法

上記の目的を達成するために、3 項目の研究を行い、それぞれの研究方法を以下に述べる。

#### (1) 分子シミュレーション

マルチスケール分子シミュレーション法を確立し、分子構造の異なる OFM を対象に、摺動面間 OFM 吸着膜の形成・せん断剥離・修復の挙動を支配するもしくは特徴付ける物理量として、分子のナノ特性、および吸着膜のマクロ特性、を計算し、それらの相関の解明を試みた。

具体的には、分子のナノ特性は量子力学計算で、吸着膜のマクロ特性は分子動力学 (Molecular Dynamics: MD) シミュレーションで求めた。MD シミュレーションの対象系は、nm・ns スケールの平滑表面・高速現象、およびサブ  $\mu\text{m}$ ・ $\mu\text{s}$  スケールの粗い表面・低速現象の 2 種類に分けて、それぞれに適したすべての原子を配置する全原子モデル、および複数の原子を 1 つのビーズに置き換える粗視化モデルを用いた。全原子モデルは、量子力学計算の結果を再現するように機械学習で構築した。また、粗視化モデルは、全原子 MD シミュレーションの結果を再現するように構築した。とくに、広範な密度・圧力条件に適用可能な粗視化モデルを構築する新規な方法を提案した。

#### (2) 先端計測

分子シミュレーションで用いた分子構造の異なる OFM を対象として、吸着膜のマクロ特性、

およびマクロな摩擦・摩耗特性を測定し、それらの相関の解明を試みた。また、吸着膜のマイクロ特性について、分子シミュレーションと計測の結果の比較により、シミュレーションモデルの精度を検証するとともに、計測で取得が困難な情報を分子シミュレーションから補完した。項目(1)、(2)、および後述の項目(3)の協働により、分子構造の異なる OFM について、ナノ特性からマクロな特性まで、高精度な情報を得ることを可能とした。

具体的には、OFM 吸着膜のマイクロ特性として、摺動なしの静的条件において吸着膜の厚さや形成速度を水晶振動子マイクロバランス (Quartz Crystal Microbalance: QCM) を用いて測定した。また、摺動ありの動的条件における吸着膜の摩擦特性を原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscope: AFM) を用いて測定し、その結果を Eyring 熱活性化エネルギー法に基づいて解析することによって、吸着膜の負荷能力やせん断強さなどの特性を算出した。マクロな摩擦・摩耗特性については、低面圧・低速条件下の滑り摩擦・摩耗特性、および高面圧・低速から高速までの転がりを含む摩擦・摩耗特性を測定した。それぞれは、ピンオンディスク式摩擦試験器およびミニトラクションマシンを用いた。

### (3) 新規 OFM 分子の設計・合成

分子シミュレーションおよび計測の結果を受けて、マクロな摩擦・摩耗特性を一層向上する新規 OFM の分子構造のコンセプトを考案し、それを具現化する分子を設計・合成した。収率の向上や時間、コストの削減のために、一段階で合成できるように反応を設計し、アシル化や還元的アミノ化を合成法として主に用いた。

## 4. 研究成果

各研究項目の主な研究成果を以下に述べる。

### (1) 分子シミュレーション

量子力学計算により、TEMPO 系 OFM 分子の反応性や表面吸着形態とエネルギーを明らかにした。その結果の機械学習により、TEMPO 系 OFM 分子の高精度な全原子モデルを構築できた。全原子 MD 計算により、固体二面の摺動がある動的条件において、OFM 分子の表面吸着・脱着挙動や吸着膜の構造などを明らかにし、実験で観測した TEMPO 系 OFM の優れた摩擦・摩耗低減効果のメカニズムを解明した (図 3)。また、TEMPO 系分子の官能基とアルキル鎖の長さが、固体表面に形成した吸着膜の構造とせん断強度に及ぼす影響を明らかにし、OFM の分子設計に関する重要な知見が得られた。さらに、これまで開発してきた TEMPO 系分子に加えて、高分子系 OFM も全原子 MD 計算の対象とした。高分子 OFM の油中および固体表面における存在形態を解明するとともに、今後粗視化モデルの構築に必須な参照データを蓄積した。

粗視化モデルの構築については、広範の熱力学条件において液体の構造と圧力の両方を高精度に再現できる粗視化方法を確認するとともに (図 4)、脂肪酸 OFM およびそれを溶かす基油であるドデカンの粗視化モデルを構築した。全原子 MD 計算に比べて、計算効率を約 50 倍高め、大規模な粗視化計算により表面粗さが OFM 分子の吸着挙動に及ぼす影響を明らかにした。

### (2) 先端計測

QCM を用いて、摺動がない条件で、潤滑油に浸漬している単一固体表面への添加剤分子の吸着現象を測定した。分子構造と静的吸着特性との相関はある程度確認できたが、摩擦・摩耗特性との相関は見られなかった。そして、AFM を用い、摺動があるものの、マクロな実用性能評価実験のような固体摺動面の摩耗がない条件で、油中 OFM の摩擦特性の測定を試みた。測定試料の作成や、プローブの選定、摺動条件・測定手順の最適化などの工夫により、再現性の高い測定を実現した。AFM の測定結果に Eyring 活性化エネルギーモデルを用いて解析した。Eyring モデルから求めた活性化エネルギーから、吸着膜の負荷能力やせん断運動がどの分子間に発生しているかなど、固体摺動面間の OFM 分子挙動に関する知見が得られ、シミュレーション結果の検証・補完につながった。

### (3) 新規 OFM 分子の設計・合成

新規な OFM 分子を設計・合成するとともに、マクロな摩擦・摩耗特性を評価した。実験結果とシミュレーション結果を照らし合わせて考察した結果、マイルドな摺動条件と厳しい摺動条件では、摩擦・摩耗の低減に有利となる OFM 吸着膜の特性が異なることを明らかにし、広範な摺動条件にわたって高性能な OFM 分子を設計するための重要な知見が得られた。

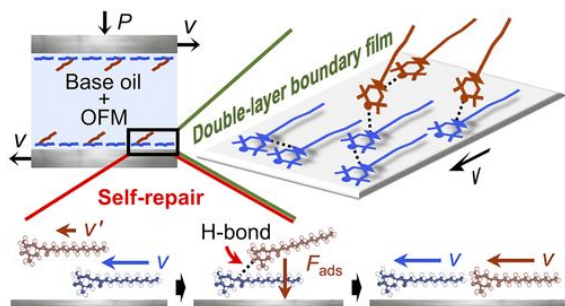


図 3 Amide-TEMPO 吸着膜の構造と自己修復機能

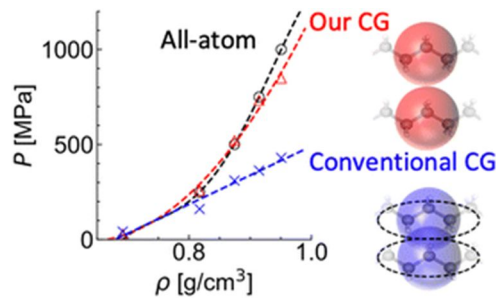


図 4 粗視化と全原子モデルの比較

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Chen Xingyu, Yang Juntao, Yasuda Koji, Koga Nobuaki, Zhang Hedong	4. 巻 38
2. 論文標題 Adsorption Behavior of TEMPO-Based Organic Friction Modifiers during Sliding between Iron Oxide Surfaces: A Molecular Dynamics Study	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 3170 ~ 3179
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.langmuir.1c03203	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Hou Jinchu, Tsukamoto Masaki, Hor Seanghai, Chen Xingyu, Yang Juntao, Zhang Hedong, Koga Nobuaki, Yasuda Koji, Fukuzawa Kenji, Itoh Shintaro, Azuma Naoki	4. 巻 11
2. 論文標題 Molecules with a TEMPO-based head group as high-performance organic friction modifiers	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Friction	6. 最初と最後の頁 316 ~ 332
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s40544-022-0610-0	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Tang Jiahao, Kobayashi Takayuki, Zhang Hedong, Fukuzawa Kenji, Itoh Shintaro	4. 巻 25
2. 論文標題 Enhancing pressure consistency and transferability of structure-based coarse-graining	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 2256 ~ 2264
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2CP04849C	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Hou Jinchu, Tsukamoto Masaki, Zhang Hedong, Fukuzawa Kenji, Itoh Shintaro, Azuma Naoki	4. 巻 178
2. 論文標題 Characterization of organic friction modifiers using lateral force microscopy and Eyring activation energy model	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Tribology International	6. 最初と最後の頁 108052 ~ 108052
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.triboint.2022.108052	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Chen Xingyu, Inayoshi Koya, Zhang Hedong, Koga Nobuaki, Fukuzawa Kenji, Itoh Shintaro, Azuma Naoki	4. 巻 187
2. 論文標題 Effect of water on mechano-chemical reactions of perfluoropolyether lubricant films in heat-assisted magnetic recording: A reactive molecular dynamics study	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Tribology International	6. 最初と最後の頁 108674 ~ 108674
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.triboint.2023.108674	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Tang Jiahao, Chong William Woei Fong, Zhang Hedong	4. 巻 12
2. 論文標題 Coarse-Grained Molecular Dynamics Simulations of Organic Friction Modifier Adsorption on Rough Surfaces under Shear	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Lubricants	6. 最初と最後の頁 30 ~ 30
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/lubricants12020030	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

[学会発表] 計13件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 5件)

1. 発表者名 侯金赤, Seanghai Hor, 塚本眞幸, 張賀東, 福澤健二, 伊藤伸太郎, 東直輝
2. 発表標題 環状構造とラジカルを含む有機摩擦調整剤の性能に対する官能基の影響
3. 学会等名 日本機械学会2021年度年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 李雨潤, William Woei Fong CHONG, 張賀東, 福澤健二, 伊藤伸太郎, 東直輝
2. 発表標題 ナノ厚さ液体膜を介した固体摺動面間の摩擦特性の数値解析
3. 学会等名 日本機械学会2021年度年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Hong Lian Low, Seanghai Hor, 塚本眞幸, 張賀東, 福澤健二, 伊藤伸太郎, 東直輝
2. 発表標題 有機摩擦調整剤の表面吸着特性と摩擦摩耗特性の相関に関する研究
3. 学会等名 トライボロジー会議2021秋 松江
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Jinchi Hou, Yurun Li, Hedong Zhang, Kenji Fukuzawa, Shintaro Itoh, Naoki Azuma
2. 発表標題 Measurement of friction and contact behavior between sliding surfaces lubricated with molecularly thin liquid films
3. 学会等名 2022 JSME-IIP/ASME-ISPS Joint Conference on Micromechatronics for Information and Precision Equipment (MIPE2022) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Xingyu Chen, Koya Inayoshi, Takumi Aoto, Hedong Zhang, Kenji Fukuzawa, Shintaro Itoh, Naoki Azuma
2. 発表標題 Mechanochemical reactions of perfluoropolyether lubricant films in the presence of water and oxygen molecules: a reactive molecular dynamics study
3. 学会等名 2022 JSME-IIP/ASME-ISPS Joint Conference on Micromechatronics for Information and Precision Equipment (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Kimberly Ming-Xia Foo, Juntao Yang, Xingyu Chen, Koji Yasuda, Nobuaki Koga, Hedong Zhang
2. 発表標題 Effect of functional group and chain length on the structure and strength of adsorbed films of TEMPO-based organic friction modifiers: a computational study
3. 学会等名 2022 JSME-IIP/ASME-ISPS Joint Conference on Micromechatronics for Information and Precision Equipment (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 陳星宇, 楊俊韜, 安田耕二, 古賀伸明, 張賀東
2. 発表標題 TEMPO系有機摩擦調整剤の酸化鉄表面への吸着挙動に関する分子動力学解析
3. 学会等名 トライボロジー会議2022 春 東京
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 黄シン雷, 侯金赤, 塚本眞幸, 張賀東, 福澤健二, 伊藤伸太郎, 東直輝
2. 発表標題 摩擦顕微鏡とEyringモデルを用いた有機摩擦調整剤の特性評価
3. 学会等名 トライボロジー会議2022 秋 福井
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Himanshu Shekhar, Yuma Chikazawa, Xingyu Chen, Hedong Zhang
2. 発表標題 Molecular Dynamics Study of Conformations of Polyalkylmethacrylates in Oil and on Iron Oxide Surface
3. 学会等名 International Tribology Conference 2023 (ITC2023) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Kimberly Ming-Xia Foo, Xingyu Chen, Juntao Yang, Hedong Zhang
2. 発表標題 Molecular Dynamics Study of Shear-induced Desorption Behavior of TEMPO-based Organic Friction Modifiers
3. 学会等名 International Tribology Conference 2023 (ITC2023) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 侯金赤, 張賀東, 福澤健二, 伊藤伸太郎, 東直輝
2. 発表標題 ミニトラクション試験機を用いたTEMPO系有機摩擦調整剤の性能評価
3. 学会等名 トライボロジー会議2023春 東京
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 近澤祐馬, Shekhar Himanshu, 張賀東, 福澤健二, 伊藤伸太郎, 東直輝
2. 発表標題 PAMAのエステル側鎖が油中存在形態に及ぼす影響の分子動力学解析
3. 学会等名 日本機械学会2023年度年次大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 森田溪介, Kimberly Ming-Xia Foo, 陳星宇, 塚本眞幸, 張賀東
2. 発表標題 TEMPO系有機摩擦調整剤の表面吸着膜の構造とせん断強度に関する分子動力学解析
3. 学会等名 日本機械学会2023年度年次大会
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

張研究室 <a href="http://www.is.nagoya-u.ac.jp/dep-cs/nanosurf/index.html">http://www.is.nagoya-u.ac.jp/dep-cs/nanosurf/index.html</a> 塚本研究室 <a href="http://www.is.nagoya-u.ac.jp/dep-cs/tsukamoto/">http://www.is.nagoya-u.ac.jp/dep-cs/tsukamoto/</a>
---



6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分 担 者	塚本 眞幸  (Tsukamoto Masaki)  (10362295)	名古屋大学・情報学研究科・講師   (13901)	
研究 分 担 者	安田 耕二  (Yasuda Koji)  (70293686)	名古屋大学・未来材料・システム研究所・准教授   (13901)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
マレーシア	マレーシア工科大学			