

## 潤滑油分子の分解過程における水素発生機構に関する量子化学的解析

<sup>1</sup>名大院情報, <sup>2</sup>NTN, <sup>3</sup>京大ESICB, <sup>4</sup>CREST-JST

○伊藤元博<sup>1,2</sup>, 鈴木雄一<sup>1</sup>, 張賀東<sup>1</sup>, 古賀伸明<sup>1</sup>, 長岡正隆<sup>1,3,4</sup>

### Quantum chemical analysis on hydrogen generation mechanism in decomposition process of lubricant molecules

○Motohiro Ito<sup>1,2</sup>, Yuichi Suzuki<sup>1</sup>, Hedong Zhang<sup>1</sup>, Nobuaki Koga<sup>1</sup>, Masataka Nagaoka<sup>1,3,4</sup>

<sup>1</sup>Graduate School of Informatics, Nagoya University, Japan

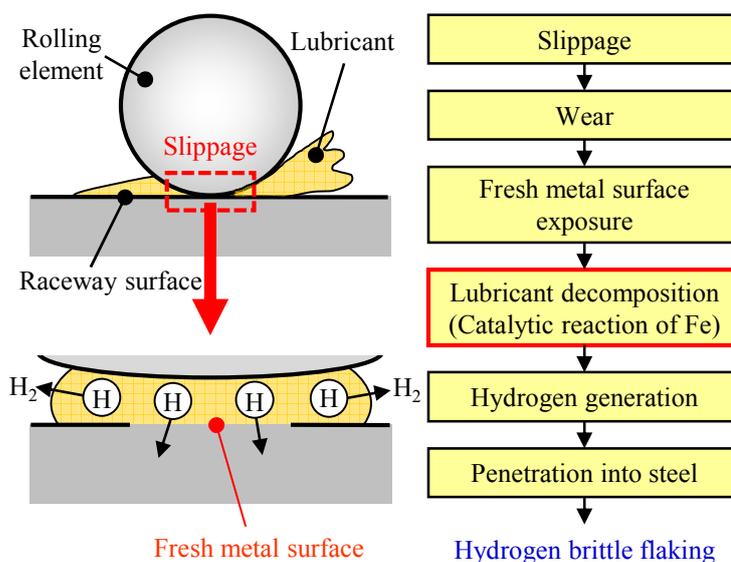
<sup>2</sup>Advanced Technology R&D Center, NTN corporation, Japan

<sup>3</sup>Elements Strategy Initiative for Catalysts and Batteries (ESICB), Kyoto University, Japan

<sup>4</sup>Core Research for Evolutional Science and Technology (CREST), Japan Science and Technology (JST), Japan

**【Abstract】** In alternators used for automotive electrical instruments and auxiliary devices, it is known that an internal bearing breaks prematurely due to a hydrogen brittle flaking. It is considered that the flaking mechanism is caused by decomposition of lubricant in the bearing and penetration of a part of the generated hydrogen into the steel. However, the mechanism of the hydrogen generation has not been clarified yet in detail. Therefore, in the present study, we targeted two kinds of commonly used lubricants in order to examine that mechanism by computational approaches. More specifically, we estimated their Gibbs free energies of dissociation reaction, hydrogen elimination reaction, and hydrogen production reaction from the results of QM calculations. As a result, it was found that the activation free energies we obtained in the hydrogen generation mechanism of the two lubricants corresponds to the experimental results of the hydrogen generation amount by the vacuum sliding test.

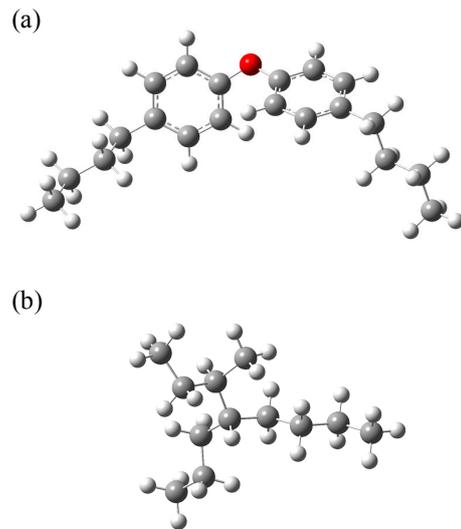
**【序論】** 自動車用オルタネータでは、内部の軸受が水素脆性はく離によって早期破損することが知られている。そのはく離機構は、次のように考えられている(Fig. 1) [1,2]。まず、軸受内の転動体と軌道面の間にすべりが発生する。次に、このすべりによって、油膜が薄くなり転動体と軌道面の直接接触が起きて、軌道面が摩耗し、鋼新生面が露出する。最後に、露出した鉄の触媒作用によって、主に軸受内の潤滑油が分解し、発生した水素の一部が鋼中に侵入することで水素脆性はく離が生じる。しかしながら、その水素発生機構は未だ詳細には明らかになっていない。そこで、本研究では、一般的に用いられる 2 種類の潤滑油を対象に、QM 計算をもとに潤滑油分子の分解過程を調査し、水素発生機構におけるギブズ自由エネルギーを求めた。



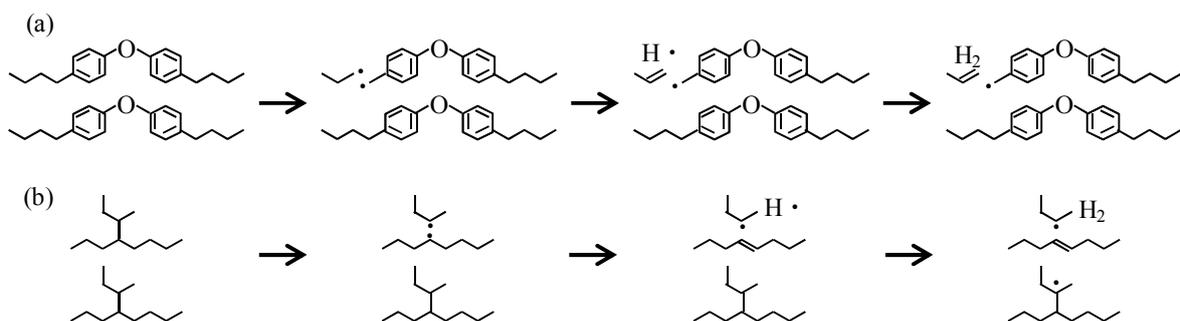
**Fig. 1** Mechanism of hydrogen brittle flaking

**【方法】**異なる2種類の潤滑油として、Fig. 2に示すアルキルジフェニルエーテル(ADE)とポリ- $\alpha$ -オレフィン(PAO)分子を対象とした。これらの潤滑油分子を用いて、QM計算(B3LYP/6-31(d,p))をもとに、気相中における結合解離反応後、水素脱離反応後、及び水素生成反応の遷移状態と反応後のギブズ自由エネルギー(298K, 1atm)を算出した。

**【結果・考察】**ADEとPAOそれぞれの始状態から終状態(水素生成後)に至るまでの分解過程を調査した。その結果、ADEでは、アルキル鎖末端から3, 4番目のC-C結合が解離し、PAOでは、2つの第3級炭素のC-C結合が解離し易いことが分かった。両者はともに、結合解離反応で生成したアルキルラジカルからH $\cdot$ が脱離し、それが別の潤滑油分子と反応することで、最終的に水素が生成すると予想される(Fig. 3)。それを受けて、Table. 1に始状態から終状態(水素生成後)に至る各状態のギブズ自由エネルギーを示した。その結果、ADEとPAOの各状態のギブズ自由エネルギーはほぼ同じであることが分かり、ADEとPAOの分解し易さはほぼ同じかつ水素発生量は同程度であることが示唆される。実際、この結果は真空摺動試験による水素発生量の実験結果[3]と一致し、本研究で予想した水素発生機構(Fig. 3)と矛盾しないことが分かった。従って、鉄触媒無しでの水素発生機構は、C-C結合解離反応、水素脱離反応、水素生成反応の分解過程を順番に経て、水素発生に至ると考えられる。発表当日は、この水素発生機構と鉄触媒の作用機構について、より詳細に議論する予定である。



**Fig. 2** (a) ADE and (b) PAO molecules  
(White: Hydrogen, Gray: Carbon, Red: Oxygen)



**Fig. 3** Predicted hydrogen generation mechanisms of (a) ADE and (b) PAO

**Table 1.** Gibbs free energies of each state from the initial state to the final state (kcal/mol)

Lubricants	Initial state	After bond dissociation	After H desorption	TS state	Final state
ADE	0.0	55.7	85.1	92.0	62.2
PAO	0.0	52.0	81.6	88.6	61.6

### 【参考文献】

- [1] K. Tamada, H. Tanaka, *WEAR*, **199**, 245 (1996).  
 [2] N. Kino, K. Otani, *JSAE Review*, **24**, 289 (2003).  
 [3] M. Kohara, T. Kawamura and M. Egami, *Tribology Transactons*, **49**, 53 (2006).