

環境対応・高機能材料の設計基盤を支える 物性シミュレーション技術

Material Property Simulations for Efficiently Designing Environmentally Conscious Functional Materials

岩崎 富生
Iwasaki Tomio

高橋 心
Takahashi Shin

日立グループは、持続可能な社会の実現をめざし、地球環境の課題解決に向けて「環境ビジョン」を掲げて、「地球温暖化の防止」、「生態系の保全」、「資源の循環的な利用」の3要素に取り組んでいる。この取り組みを材料開発に反映させるために、電子・原子のレベルの基本原則を用いて、結合・分解反応などの化学的性質、光・電磁気・拡散特性などの物理的性質、破壊強度・変形特性などの機械的性質を総合的に予測できるシミュレーション技術を開発している。この技術を活用することにより、環境ビジョン3要素に対応する材料の設計に取り組んでいる。

今後は、この技術を活用して、さまざまな環境対応・高機能材料を効率的に設計し、日立グループが開発する各種の製品を革新していく。

1. はじめに

地球環境問題が深刻化する中で、CO₂などの温室効果ガスの排出量低減に貢献できる材料、人の健康や生態系に有害となる鉛などの物質を含まない高機能材料、使用後に分解してリサイクルできる材料といった環境対応材料の開発が急務となっている。このような新しい材料を開発する際には、従来は試行錯誤的に試作評価を繰り返す方法が多かったが、膨大な時間がかかってしまうため、計算機シミュレーションを応用して効率的に設計する解析主導設計型の材料設計が望まれていた。このような背景から、電子・原子のレベルの基本原則を用いて材料物性を予測できるシミュレーション技術を開発している（図1参照）。

ここでは、環境ビジョンに対応する環境対応材料として、(1) HEV (Hybrid Electric Vehicle：ハイブリッド電気自動車) などの排気ガス排出量削減と低燃費化に貢献する高性能リチウムイオン電池の負極材料、(2) 人の健康や生態系に有害となる鉛を含まない圧電素子材料、(3) 使用後に分解してリサイクルできる樹脂材料の三つを取り上げ、

物性シミュレーションの活用例について述べる。

2. 材料物性シミュレーションの原理

材料の化学的性質、物理的性質、機械的性質を総合的に予測するためには、いわゆる連続体力学に基づくマクロスケールのシミュレーションだけでは不十分であり、原子1個1個の挙動を解析する必要がある。例えば、リサイクルするために使用後に分解できる樹脂を設計しようとする場合、原子間をつないでいる化学結合（電子雲のつながり）が切れるか否かを判定しなければならないため、原子の運動方程式を直接解かなければならない。

原子は、原子核とそれを取り巻く電子からできているので、シミュレーションでは、原子核と電子の状態を解くことになる。原子核は、古典力学の基礎方程式であるニュートンの運動方程式（質量×加速度＝力）に従うが、電子の質量は原子核の数千分の1以下と軽いため、ニュートンの運動方程式に従わず、量子力学という根本原理に従うことが20世紀初頭に見いだされた。実は、原子核や目に見える世の中の物体のように、古典力学に従う物質も、電子と同じように量子力学の基礎方程式、すなわちシュレーディンガー方程式に従っている。ただ、電子の数千倍以上も質量が重い場合に成り立つ近似を持ち込むと、シュレーディンガー方程式がニュートンの運動方程式で近似できてしまうため、古典力学で運動状態を十分に表現できてしまうことが多い。

シュレーディンガー方程式は、電子のような粒子を波として記述するため、波の状態を表す $\psi(r, t)$ の方程式として次のように表される。

$$\{-\hbar^2/(2m)\}\partial^2\psi/\partial r^2 + U\psi = i\hbar\partial\psi/\partial t \cdots (1)$$

ここで、 m は質量、 r は空間座標、 t は時間、 U はポテンシャルエネルギー、 i は虚数単位である。また、 $\hbar$ はプラ

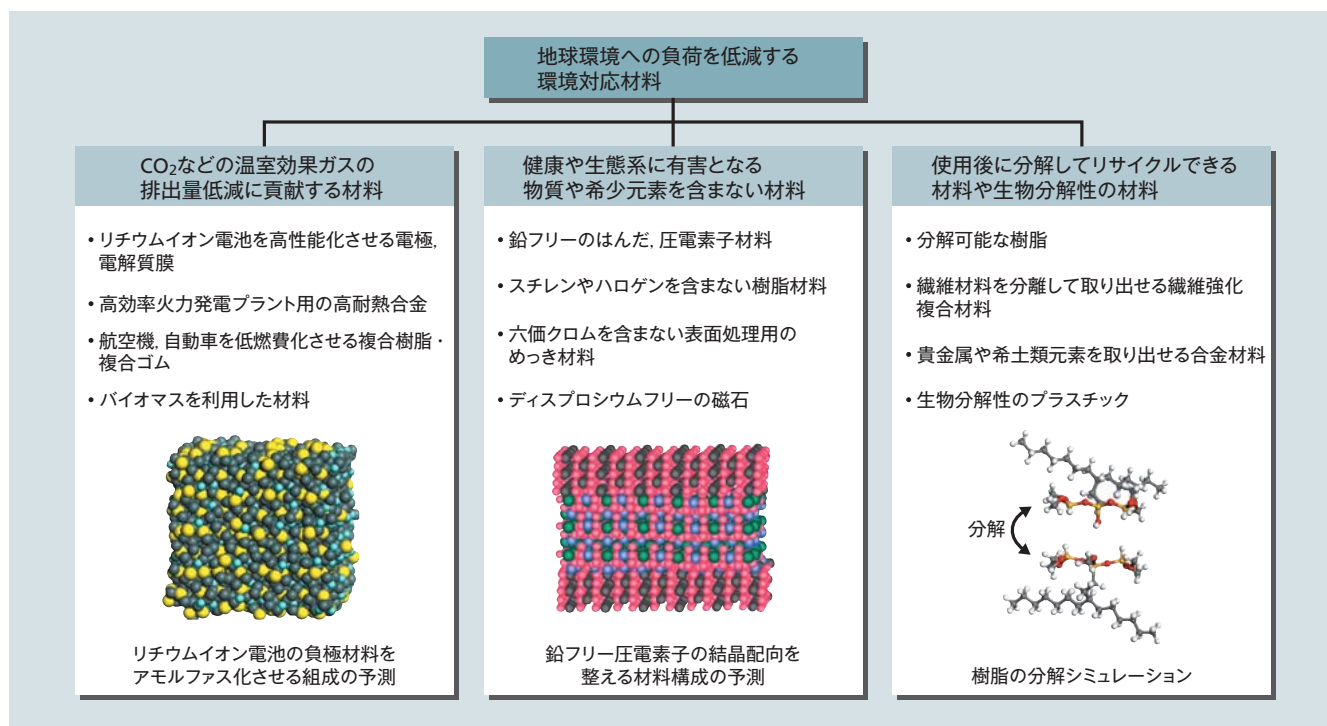


図1 | 環境対応・高性能材料を設計するための物性シミュレーション技術の概要

環境への負荷を低減する材料としては、CO₂などの温室効果ガスの排出量低減に貢献する材料、人の健康や生態系に有害となる鉛などの物質を含まない材料、使用後に分解してリサイクルできる材料や生物分解性の材料などが挙げられる。

ンク定数とよばれ、 $h=1.05457 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ である。詳細は省略するが、質量 m が電子の数千倍となる粒子の波は、波の存在領域が狭い領域に限られた波束という形で表され、波束の運動がニュートンの運動方程式で近似的に表されることが証明できる。このため、原子核や目に見える世の中の物体は、ニュートンの運動方程式で記述できることになる。量子力学が根本原理であることがわかった現在でも、古典力学のニュートンの運動方程式は物体の運動を記述する重要な方程式と言える。

以下では、電子の挙動を解く量子力学と、原子核の挙動を解く古典力学を組み合わせることで全体の挙動を解く分子シミュレーション技術(図2参照)を用い¹⁾、材料物性を予

測することによって環境対応材料を設計した例について述べる。

3. 次世代リチウムイオン電池の負極材料設計

現在のリチウムイオン電池の負極材料としては、多くの場合、アモルファスやグラファイトの炭素(カーボン)が用いられている。また、高容量化をねらって、炭素にスズ合金やシリコンが混合された負極材料²⁾の電池が市販されているほか、カーボンナノチューブ(本誌p.46の「軽元素系複雑構造物質の低ダメージ観察を可能とする回折顕微鏡技術」を参照)を用いた材料も検討されている。今後のHEVやEV(Electric Vehicle:電気自動車)用の電池として十分な性能・信頼性を確保するには、高容量化に加えて長寿命化が必要がある。しかし、スズ合金などの新材料は、原子配列が規則的な結晶状態のままでは、充電・放電の際のリチウムの挿入・脱離に起因した膨張・収縮のひずみが大きいために劣化しやすく、長寿命化が難しいとされている(炭素を用いた場合の寿命予測技術については、本誌p.38の「システムの高信頼設計を可能とする大容量産業用リチウムイオン電池の寿命予測技術」を参照)。

このため、リチウムの挿入・脱離によるひずみが大きくならないように、合金をアモルファス状態(原子配列が不規則な状態)にしておく必要がある。一般に、金属合金は結晶状態になりやすく、融解・急冷してもアモルファス状態にならないことが多い。そこで、前節で説明した分子シ

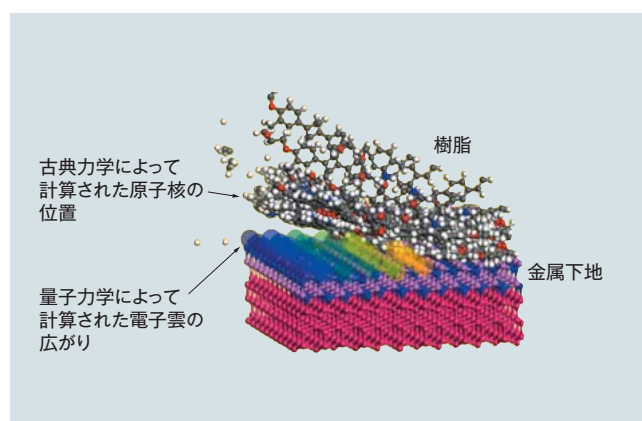


図2 | 分子シミュレーションの概要

金属の下地に接合されていた樹脂に外力を印加して引き剥がすピール試験を例として、分子シミュレーションの概要を示す。

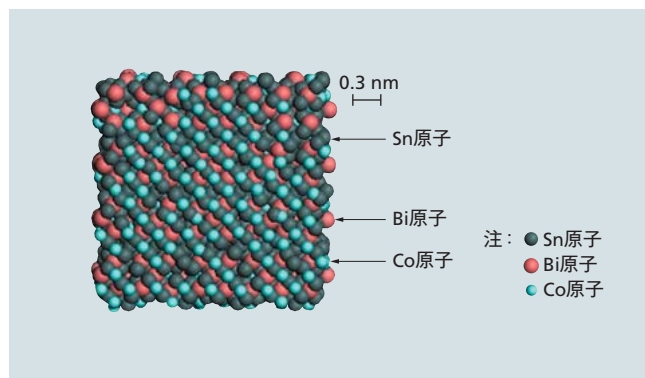


図3 | SnCoBi合金の融解・急冷シミュレーションで得た原子配列
規則的な原子配列で特徴づけられる結晶状態が実現しており、リチウムイオン電池の負極材料には適さない。

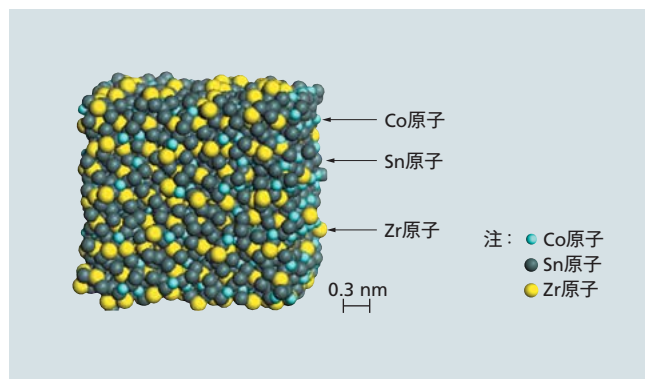


図4 | SnCoZr合金の融解・急冷シミュレーションで得た原子配列
不規則な原子配列で特徴づけられるアモルファス状態が実現しており、リチウムイオン電池の負極材料に適している。

シミュレーションを用いて、どのような元素を混ぜて合金をつくればアモルファス状態を実現でき、リチウムイオン電池の負極材料として使用できるかを解析した。

スズ (Sn) とコバルト (Co) とビスマス (Bi) を少しずつ混ぜた合金を融解した後、急冷するシミュレーションによって得られた原子配列を図3に示す。図から、規則的な原子配列が確認でき、結晶状態になってしまっていることがわかる。一方、図4は、スズとコバルトとジルコニウム (Zr) を少しずつ混ぜた合金を融解した後、急冷するシミュレーションによって得られた原子配列である。図3の場合とは異なり、規則的な配列は確認できず、アモルファス状態が実現できることがわかった。

このようにして、次世代リチウムイオン電池の負極材料に適したアモルファス状態の合金を、どのような元素を混ぜてつくればよいかをシミュレーションの知見を基に導出することができる。

4. 鉛フリー圧電素子材料の設計

電圧を力に変換するアクチュエータや、力を電圧に変換したりするセンサーには、圧電材料を電極で挟んだ圧電素子が用いられている。現在、この圧電材料には鉛を含むチタン酸ジルコン酸鉛 [Pb (Zr,Ti) O₃、いわゆる PZT] が用

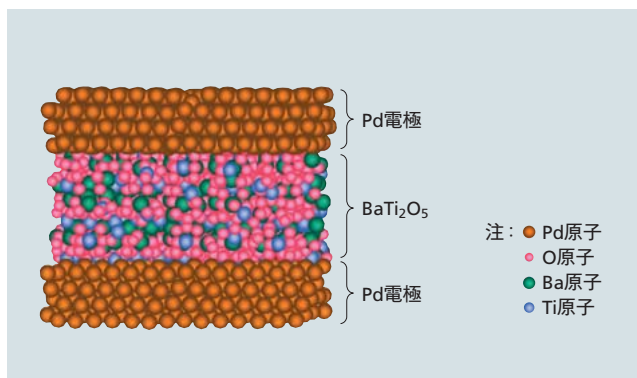


図5 | BaTi₂O₅をPd電極で挟んだ構造の原子配列
BaTi₂O₅が不規則な原子配列を示しており、圧電性能が十分でないことがわかる。

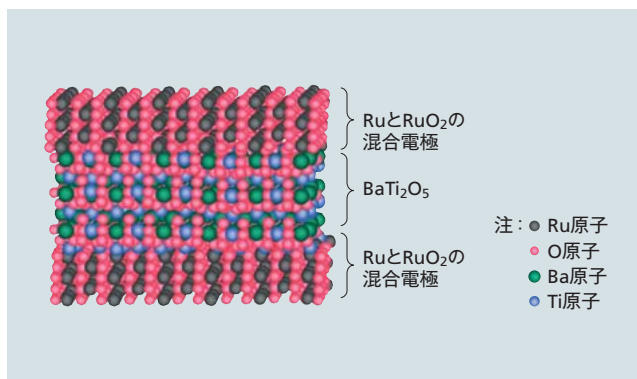


図6 | BaTi₂O₅をRuとRuO₂の混合電極で挟んだ構造の原子配列
BaTi₂O₅が規則的な原子配列を示しており、圧電性能が優れていることがわかる。

いられており、それを挟む電極材料にはパラジウム (Pd) や白金 (Pt) が用いられている。しかし、鉛は人の健康や生態系に有害となることから、鉛を含まない圧電材料の開発が進められている。一例としては、これまでにBaTiO₃に鉄 (Fe) を添加した材料やBaTi₂O₅のようにチタン酸バリウムを主体とする材料や (K, Na) NbO₃のように酸化ニオブ (Nb) を主体とする材料が開発されている。しかし、これらの材料が、鉛を含むチタン酸ジルコン酸鉛よりも高い圧電性能を発揮するかどうかは現状では明らかになっていない。そこで、圧電材料だけではなく、それを挟む電極材料も併せて変更することで圧電性能を向上させる検討を進めている。

鉛フリー圧電材料として検討されているBaTi₂O₅を従来のパラジウム電極で挟んだ場合の原子配列を分子シミュレーションにより解析した結果を図5に示す。この図により、BaTi₂O₅の原子配列が不規則的であり、電圧によって発生する力が分散され、圧電性能が十分発揮されないことがわかる。これに対して、図6は、BaTi₂O₅をルテニウム (Ru) と酸化ルテニウム (RuO₂) の混合物から成る電極材料で挟んだ場合の原子配列を分子シミュレーションにより解析した結果である。図5の場合とは異なり、規則的な配列を示している。詳細は省略するが、この規則的配列のた

めに、電圧によって発生する力が分散されず、高い圧電性能を示すことがわかった。

このように、圧電性能は圧電材料だけで決まるわけではなく、電極材料との組み合わせで決まり、BaTi₂O₅に対しては、RuとRuO₂の混合物から成る電極材料が適していることが明らかになった。

以上のように、分子シミュレーションを用いることで、高い圧電性能を発現させる鉛フリー圧電素子材料を電極材料との組み合わせとして見いだすことができる。

5. 再利用のための分解可能な樹脂の設計

航空機や自動車などの燃費向上と排気ガス排出量削減のために、軽量化を意図して樹脂材料が多く使用されるようになってきた。樹脂は、セラミックスや炭素などの繊維を入れた複合材料として高強度化して用いられることが多いので、樹脂の原料や繊維を取り出して再利用するために、分解できる樹脂を設計するニーズが高まっている。試作した後で分解できるか否かを実験的に確認すると、膨大な時間がかかってしまうので、前述した分子シミュレーションによって分解可能か否かを判定することが有効となる。

図7は、シロキサン結合 (Si-O-Si) を持つポリエチレン系樹脂が、高温・高圧状態にあるメタノール (CH₃OH) の中で分解する様子を表している。この図から、この分解反

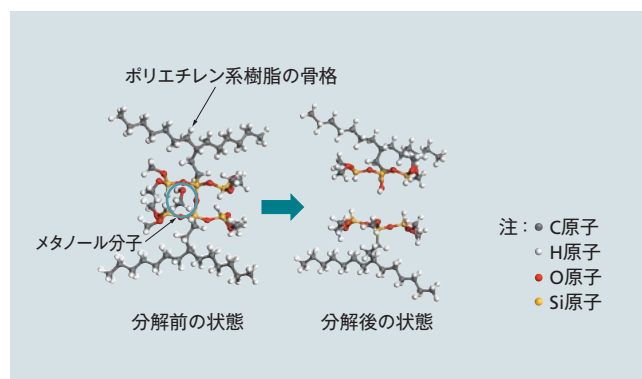
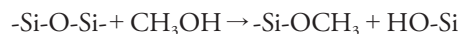


図7 | メタノール分子により分解される樹脂

高温・高圧状態にあるメタノール中において、シロキサン結合が切れて樹脂が分解する様子を示している。

応は、次のように表せることがわかる。



このように、分子シミュレーションを用いることで、樹脂が分解するか否かを判定することができ、再利用しやすい材料を設計することが可能となる。

6. おわりに

ここでは、リチウムイオン電池の負極材料、鉛を含まない圧電素子材料、使用後に分解してリサイクルできる樹脂材料を例として、環境対応・高機能材料を設計するための物性シミュレーション技術について述べた。

この技術は、ディスプロシウムを含まない磁石やインジウムを含まない透明電極などの希少元素を含まない材料や、火力発電プラント高効率化のために高い蒸気温度に耐える高耐熱材料の設計など、ほかの環境対応材料に一般に適用することが可能である。今後は、種々の製品の信頼性や性能を向上させるために、さまざまな材料設計にこの技術を適用していく予定である。

参考文献

- 1) T. Iwasaki, et al. : Molecular dynamics analysis of adhesion strength of interfaces between thin films, Journal of Materials Research, Vol. 16, No. 6, pp. 1789-1794, (2001.6)
- 2) 長井, 外 : 高容量・信頼性を追求したモバイル用電池開発と中小型産業用電池への展開, 日立評論, 92, 12, 920~923 (2010.12)

執筆者紹介



岩崎 富生

1990年日立製作所入社, 日立研究所 機械研究センタ 高度設計シミュレーション研究部 所属
材料設計のための分子シミュレーション技術の開発に従事
理学博士
日本機械学会会員, 日本材料学会会員, 日本物理学会会員, 応用物理学会会員



高橋 心

1995年日立製作所入社, 日立研究所 材料研究センタ 電池研究部 所属
リチウムイオン電池材料の開発に従事
電気化学会会員