

環境対応・高機能材料開発を支える 高度計測・シミュレーション技術

Advanced Measurement and Simulation Technologies for Designing Environmentally-conscious Materials

岩崎 富生 寺崎 健 加藤 隆彦
Iwasaki Tomio Terasaki Takeshi Kato Takahiko
平野 辰己 浅利 裕介 平重 貴之
Hirano Tatsumi Asari Yusuke Hirashige Takayuki

日立グループは、持続可能な社会をめざして地球環境保護のために「環境ビジョン」を掲げ、「地球温暖化の防止」、「資源の循環的な利用」、「生態系の保全」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、量子力学やニュートン力学の基本原則に基づき、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先端シミュレーション技術や、電子・原子レベルの詳細な分析ができる高度計測技術を開発している。これらの技術を融合させることで、物性の支配因子を解明し、効率的に材料設計を行っている。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製品を革新していく予定である。

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、従来多く見られた試行錯誤的な試作評価の繰り返しでは、膨大な時間を要する。そこで、高度計測技術と先端シミュレーション技術を融合させることで、物性の支配因子を解明し、効率的に材料設計を行っている。

ここでは、環境対応材料として、CO₂などの温室効果ガス排出量の削減と低燃費化に貢献する高性能Li（リチウ

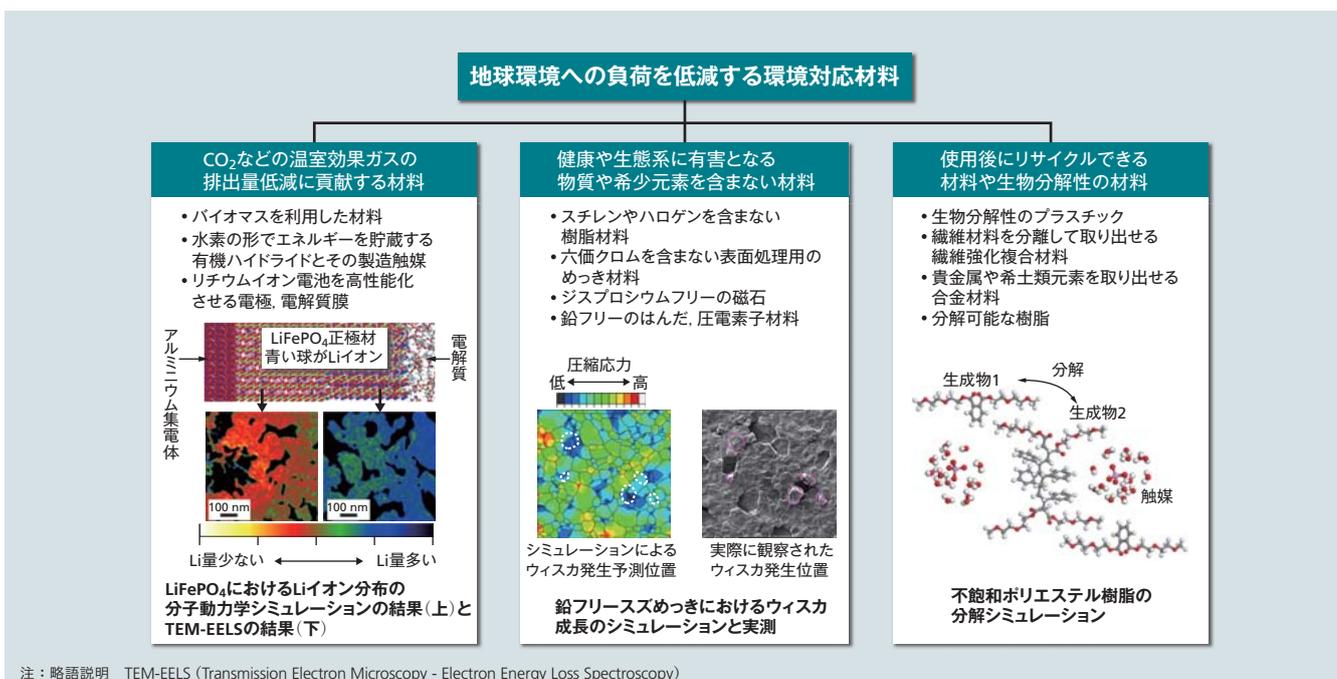


図1 | 環境対応・高機能材料を設計するための計測・シミュレーション融合技術の概要

環境への負荷を低減する材料には、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などが挙げられる。

ム) イオン電池の電極材料や水素吸蔵反応触媒, 人の健康や生態系に有害となる鉛を含まないはんだ材料[スズ(Sn)めっき材料], 使用後に分解してリサイクルできる樹脂材料の3つを取り上げ, 計測・シミュレーション融合技術の活用例について述べる(図1参照)。

2. Liイオン電池の電極材料

Liイオン電池は, ノートPC(Personal Computer), 携帯電話などの民生機器や車載向けなどに, 幅広く利用されている。特に, CO₂など温室効果ガス削減をはじめとする環境負荷低減に向けた社会的要請から, 高容量, 長寿命, 安全, 低コストなLiイオン電池が必要とされている。

Liイオン電池はLiイオンが正極-負極間を移動することで機能するが, 電極材料中のLiの濃度が不均一になると, ひずみが発生する。Liの濃度が高い部分には圧縮ひずみが発生する一方で, 濃度が低い部分には引張ひずみが発生する。このようなひずみが, 充放電を繰り返すたびに印加されると, き裂の発生と伝播(ば)が引き起こされ, 信

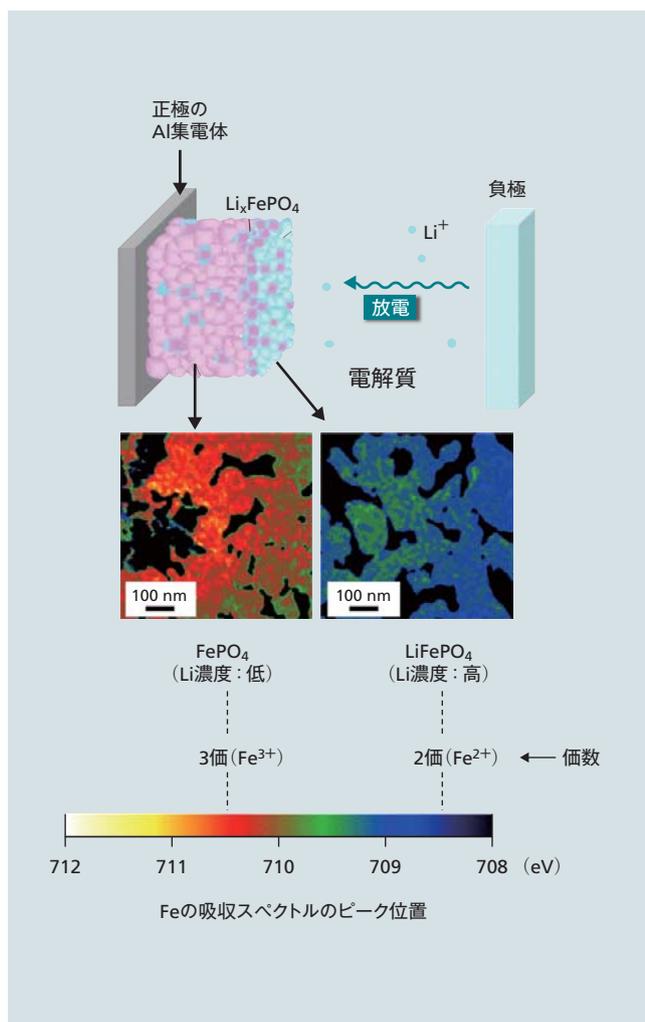


図2 | TEM-EELSの結果

TEM-EELSの結果, Al集電体側でFeが3価となっており, 正極材料中のLi濃度が電解質側に比べて低いことを示している。

頼性が低下してしまう。そのため, 電極内でのLiの濃度分布を正しく把握し, より均一な分布に制御することが重要である。ここでは, 低コストで安全性の高い正極材料として期待されているLi_xFePO₄(リン酸鉄リチウム)を例に挙げ, Li濃度分布の解明と均一化を目的に, TEM-EELS(Transmission Electron Microscopy - Electron Energy Loss Spectroscopy)と分子動力学シミュレーション¹⁾を応用して正極材料の表面や内部におけるLi濃度を評価した結果を紹介する。

TEM-EELSでは, Li_xFePO₄中のFe(鉄)の価数を評価することができ, それを基に正極中のLiイオンの濃度分布を推定することができる。すなわち, Feが3価(Fe³⁺)と評価された領域ではLiとFePO₄は反応しておらず, Liイオンが存在しないと判断できる(Li_xFePO₄のx=0)。一方, Feが2価(Fe²⁺)と評価された領域ではLiとFePO₄は反応しており, Liが存在すると判断できる(Li_xFePO₄のx=1)。実際に50%充電した状態でのLiの濃度分布をTEM-EELSによって計測した結果を図2に示す。この結果は, Liの濃度がAl(アルミニウム)集電体側では低く, 電解質側では高いことを示しており, Li濃度分布に偏りがあることを明らかにすることができた。次に, 量子力学とニュートン力学に基づいて原子やイオンの一つ一つの挙動を解析できる分子動力学シミュレーションを用いて, 50%充電した状態でのLiの濃度分布を解析した結果を図3に示す。この結果は, LiがAl集電体側では少なく, 電解質側では多いことを示しており, 図2と同様にLi濃度分布に偏りが生じる

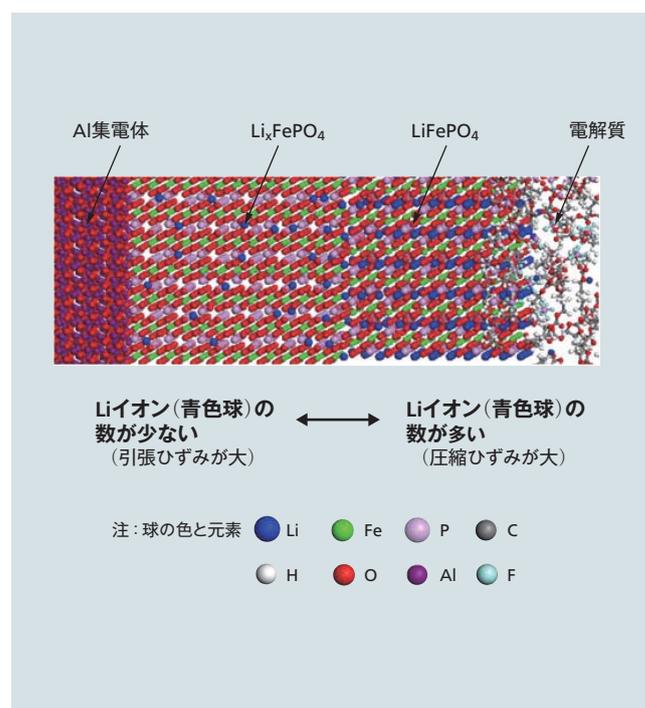


図3 | 分子動力学シミュレーションによるLi濃度の解析結果

Al集電体側で正極材料中のLi量が電解質側に比べて少ないことを示している。

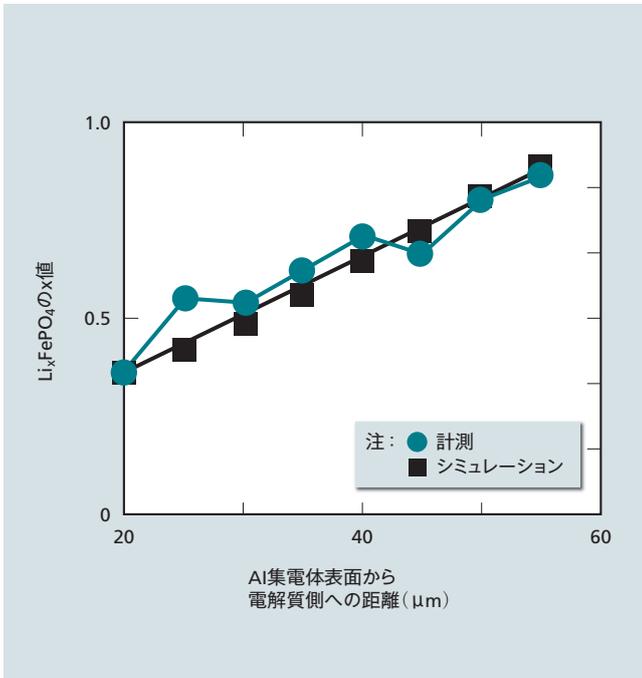


図4 | 計測結果とシミュレーション結果の比較
計測結果とシミュレーション結果の傾向はよく一致しており、Al集電体側よりも電解質側でLi濃度が高いことが分かる。

ことを確認できた。これらの結果をまとめて、図4に示す。同図は、 Li_xFePO_4 のx値を用いてLiの濃度分布を示すものであるが、計測と解析の傾向はよく一致し、Liイオン濃度がAl集電体側よりも電解質側のほうが高く、分布に偏りがあることを示している。

この濃度分布の偏りの原因を解明するため、分子動力学シミュレーションによってLiの拡散係数を計算した結果、Liの拡散速度が遅いためLiがAl集電体側まで到達できないことを明らかにした。これらの高度計測技術とシミュレーション技術を融合させることにより、Liの拡散速度を高め、Liの濃度を均一化できる適切な材料組成の探索が可能である。

3. 水素吸蔵反応触媒

水素は、酸素と反応させてエネルギーを取り出す際に CO_2 を発生しないことから、エネルギーを水素の形で貯蔵できる有機分子として有機ハイドライドが注目を集めている²⁾。MCH(Methylcyclohexane:メチルシクロヘキサン)は有機ハイドライドの一種であり、トルエンに対し、触媒を用いて電気化学的に水素を添加(以下、電解水添と記す。)して製造される。課題は電解水添反応を高効率化できる触媒材料の選定であるが、反応メカニズムが知られていないため選定指針が不明であった。そこで、計測・解析技術の連携によって触媒材料の選定に取り組んだ。

この連携技術では、まず、複雑な触媒反応を原子・電子スケールの基本的化学反応(素過程)に分解した。触媒上

におけるトルエンの電解水添反応は、4つの素過程に分解される。すなわち、(1)触媒表面へのトルエン吸着および水素吸着過程、(2)触媒表面での水素拡散過程、(3)水素の炭素攻撃によるMCH形成過程、および(4)MCHの表面脱離過程である。電解水添反応の高効率化には多くのトルエンが表面に吸着することが重要であるため、トルエンの触媒表面への吸着素過程に着目して解析した。

素過程の解析には、量子力学の基本原則に従い、物質の性質を高精度に予測できる第一原理計算理論を用いた。第一原理計算理論によってトルエンの表面吸着状態を計算した結果、従来型の白金触媒ではトルエンの吸着量が多くなると吸着エネルギーが急激に減少することが判明した(図5参照)。これは、白金触媒表面に吸着できるトルエンの量が少なく、反応が遅滞していることを示唆する[図6(a)参照]。したがって、トルエンの吸着量が多い触媒材料を選定すれば、電解水添反応を高速化できると考えられる。第一原理計算理論ではすべての元素を解析することが可能であるため、トルエンの吸着量を増加できる触媒材料を探索した。この結果、ロジウムを触媒として使うことによって、吸着エネルギーが低下せず、吸着量が増大することを見いだした[図5、図6(b)参照]。

この予測に従い、液相還元法によってカーボンに担持されたロジウム触媒を作製した。水素添加反応における積算電気量を比べると、このロジウム触媒を用いた場合は $78.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ となり、白金触媒による実験値 $54.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ と比較すると単位面積当たりの活性が約1.5倍向上していることが分かった(表1参照)。

以上により、第一原理計算理論に基づくシミュレーシ

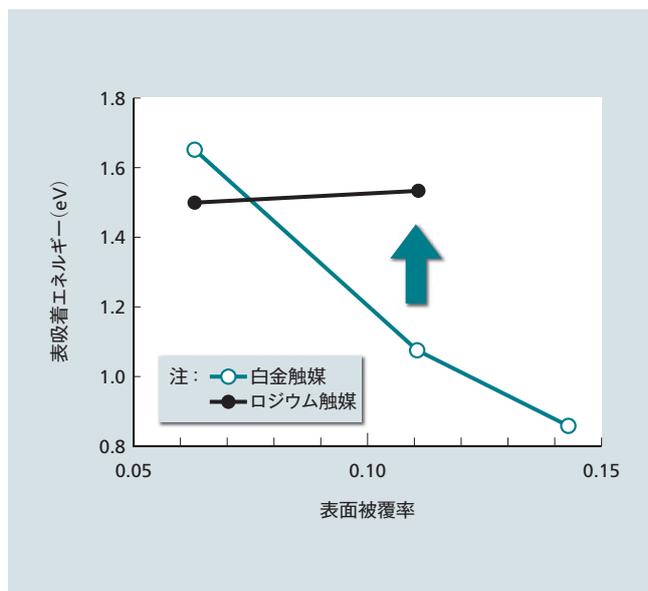


図5 | 表面被覆率と吸着エネルギーのシミュレーション結果
トルエンの表面被覆率が高くなると白金触媒の吸着エネルギーは低下するが、ロジウム触媒は低下しない。

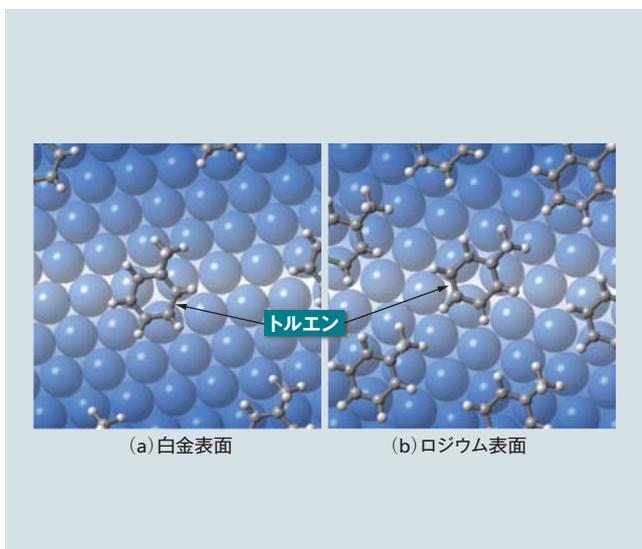


図6 | 有機ハイドライド吸着シミュレーション

白金表面上(a)よりもロジウム表面上(b)のほうがトルエン吸着量が多いことを示している。

表1 | 反応電量の測定結果

白金触媒よりもロジウム触媒のほうが反応電量を増加できることを示している。

触媒材料	水素化反応積算電量 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)
白金	54.5
ロジウム	78.5

ンを活用した材料探索が有効であることが分かった。

4. 鉛フリースズめっきのウイスカ防止

電気・電子機器に用いられる電子部品には、長い間鉛入りのはんだが用いられてきた。しかし、RoHS (Restriction of Hazardous Substances) 指令の施行などを背景に、近年では人の健康や生態系に有害となる鉛を含まないはんだ材料が使われるようになってきている。プリント配線基板への接合性や耐腐食性を高めるために用いられているスズめっきについても、鉛を含まないものが使われているが、めっき上に長いひげ状の金属結晶(ウイスカ)が成長する場合がある(図7参照)。これによって回路がショートすると、電気・電子機器の誤動作を引き起こすおそれがあるため、これまで明らかにされていなかったウイスカの発生メカニズムの解明と、その抑制技術の開発が求められていた。スズめっき上のウイスカは、スズ原子が応力で移動し、特定の結晶粒に集まることで発生・成長すると考えられている。そこで、スズめっき上に生じる結晶粒レベルの詳細な応力分布をシミュレーションで評価することにより、応力で移動するスズ原子の挙動を再現する技術を開発した³⁾。

この技術では、最初に鉛フリースズめっきの各結晶粒の形状と結晶方位を、EBSP (Electron Backscatter Diffraction Pattern: 後方散乱電子回折像) 法を用いて測定する。次に、測定した各結晶粒の形状と結晶方位を反映した有限要素解

析モデルを作成し、スズ結晶の弾性率と線膨張係数の異方性(方向によって異なること)を考慮しながら、温度変化などの負荷条件を与え、スズめっき内の詳細な応力分布を求める。その後、分子動力学シミュレーションによって算出したスズ原子の拡散係数(原子の移動しやすさを示す係数)を用いて、求めた応力分布においてスズ原子がどこに移動して集まるかを計算することにより、ウイスカの発生箇所を予測する。

今回開発した技術を、温度サイクル試験で初期のウイスカが発生した試作めっきに適用し、シミュレーションによって求めた応力分布とウイスカの発生箇所の関係性を調べ

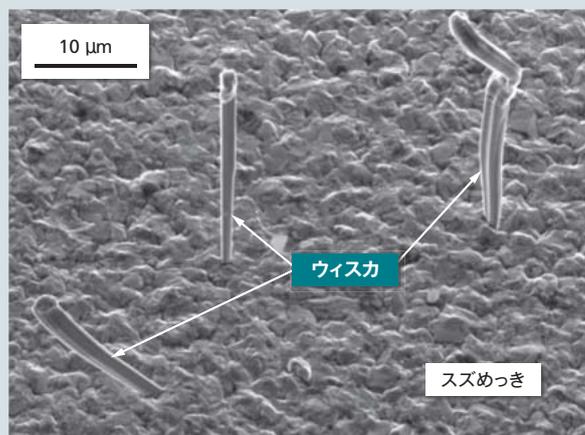


図7 | スズめっきに発生したウイスカの例

スズめっきの表面から、ひげ状のウイスカが発生している。

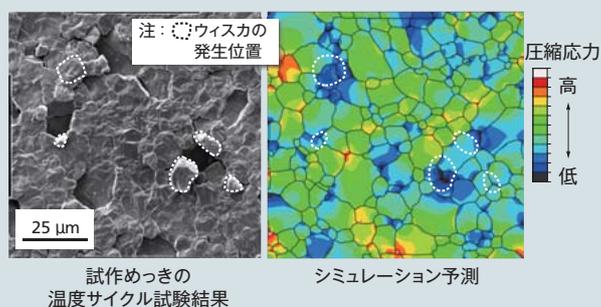


図8 | 試験結果とシミュレーション結果の比較

ウイスカの発生位置と、圧縮応力の低い位置が一致していることが分かる。

た。この結果を図8に示す。同図を見ると、圧縮応力の高い部分がかぼむ傾向がある一方で、圧縮応力の低い部分が盛り上がり、初期ウスカが発生している様子が分かる。これにより、ウスカの発生メカニズムとして、圧縮応力が高いところから低いところへスズ原子が移動する現象であることを明らかにした。このことから、圧縮応力の高低差が大きい場合に、ウスカが発生しやすいことが分かった。より詳細な解析から、圧縮応力の高低差は、結晶方位のばらつきに関係することが分かったため、結晶方位を均一に制御することで、ウスカの発生・成長を抑制できることが明らかになった。この知見を基に、結晶方位を均一にするめっき条件を見だし、ウスカの発生を防止する指針を得た。

以上のように、高度計測技術とシミュレーション技術を融合させることにより、スズめっきのウスカ発生メカニズムを解明でき、制御するための指針を得ることができた。

5. リサイクルのための樹脂分解技術

航空機や自動車などの燃費向上と排気ガス削減のために、軽量化に有利な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く、樹脂の原料や繊維を取り出して再利用するために、樹脂を分解する技術が必要となっている。ここでは、常圧溶解法⁴⁾によって樹脂を分解する例について述べる。常圧溶解法は、アルカリ金属塩触媒と高沸点溶媒を用いて、常圧下で約200°Cにおいて熱硬化性樹脂を解重合して可溶化し、複合材料を構成する各種素材を分離回収する方法である(本誌p.60参照)。ここでは特に、常圧溶解法により、繊維強化プラスチックに用いられる不飽和ポリエステル樹脂を分解する例について述べる。

不飽和ポリエステル樹脂を分解するうえで有効な溶媒と触媒を見つけ出す実験から、溶媒としてはジエチレングリコールモノメチルエーテル、触媒としてはリン酸三カリウム水和物が見いだされている⁴⁾。このメカニズムを解明するための分子動力学シミュレーションを実施し、これらの溶媒・触媒の有効性を確認した内容について説明する。分解前の初期状態におけるシミュレーションモデルを図9に、分解した状態を示すシミュレーション結果を図10にそれぞれ示す。この結果、生成物1、生成物2は、不飽和ポリエステル樹脂のエステル結合が切れて溶媒分子と再結合したものであることが分かった。また、このエステル結合の切断に必要なエネルギーの計算結果を表2に示す。上述の溶媒と触媒を用いることで、樹脂単独の場合に比べて

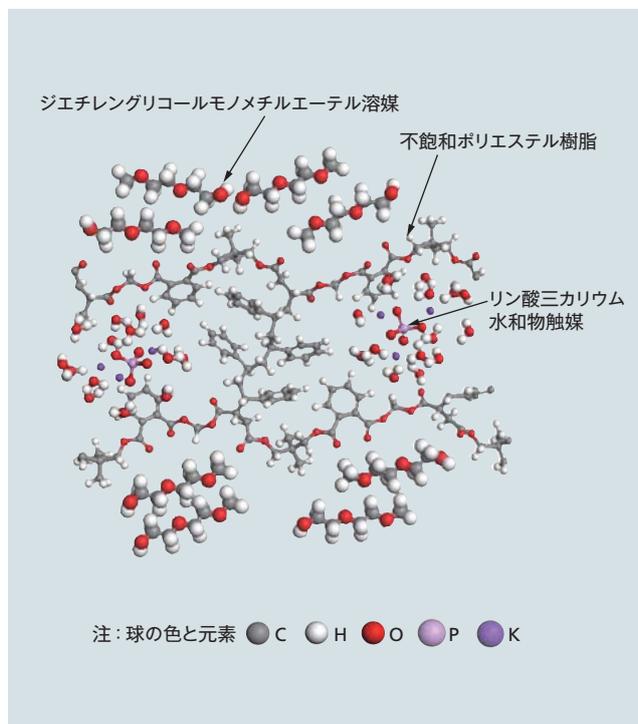


図9 | 分子動力学シミュレーションの初期状態
不飽和ポリエステル樹脂がジエチレングリコールモノメチルエーテル溶媒とリン酸三カリウム水和物触媒に囲まれている様子を示す。

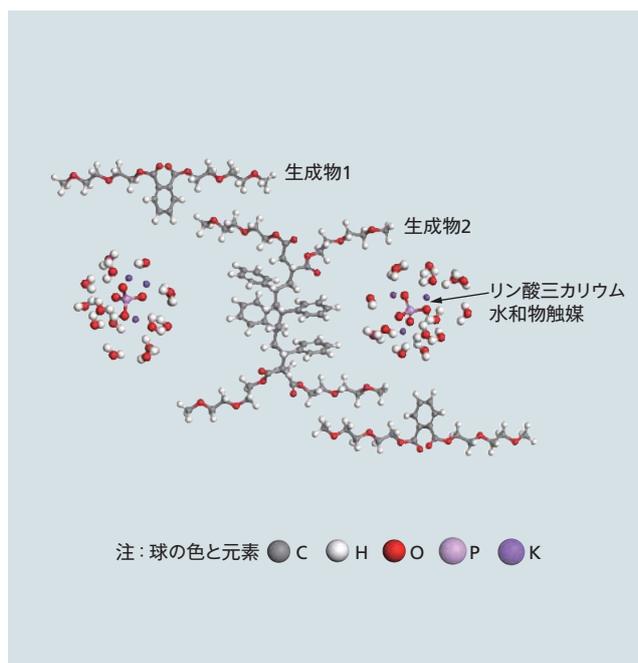


図10 | 分解後の状態を示すシミュレーション結果
不飽和ポリエステル樹脂が分解した後の生成物を示している。

結合の切断エネルギーを $\frac{1}{10}$ 以下に低減できることを明らかにした。

以上により、分子シミュレーションが、溶媒と触媒を探索するうえで有効であることを確認できた。また、同様のシミュレーションにより、分解しやすい樹脂分子を効率的に設計することも可能である。

表2 | エステル結合の切断に必要なエネルギーの解析結果

溶媒と触媒によって結合の切断エネルギーを低減できることが分かる。

条件	結合の切断エネルギー (kcal/mol)
不飽和ポリエステル樹脂単独	315.5
樹脂+溶媒 (溶媒: ジエチレングリコールモノメチルエーテル)	159.5
樹脂+溶媒+触媒 (触媒: リン酸三カリウム水和物)	31.2

6. おわりに

ここでは、環境対応材料として、CO₂などの温室効果ガス排出量の削減と低燃費化に貢献する高性能Liイオン電池の電極材料や水素吸蔵反応触媒、人の健康や生態系に有害となる鉛を含まないはんだ材料(スズめっき材料)、使用後に分解してリサイクルできる樹脂材料の3つを取り上げ、計測・シミュレーション融合技術の活用例について述べた。

環境対応・高機能材料を設計するための計測・シミュレーション技術は、ジ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といった希少元素を含まない材料、生物分解性のプラスチックなど、他の環境対応材料にも広く適用することができる。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) 江守, 外: 循環型再生可能エネルギーシステム, 日立評論, 94, 9, 644~649 (2012.9)
- 3) T. Terasaki, et al. : Prediction of Tin-Whiskers Generation during Thermal Cycle Test Using Stress and Mass-Diffusion Analysis, Electronic Components and Technology Conference (ECTC), 2012 IEEE 62nd, pp.1183-1189 (2012)
- 4) 前川, 外: 常圧溶解法によるFRPリサイクル技術, 日立化成テクニカルレポート, No. 42, p. 21~24 (2004.1)

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
現在, 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



寺崎 健

1993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
現在, 電子機器の強度信頼性評価技術の開発に従事
工学博士
日本機械学会会員, エレクトロニクス実装学会会員, 品質工学会会員



加藤 隆彦

1982年日立製作所入社, 日立研究所 材料研究センタ 有機材料研究部 所属
現在, 電子情報機器およびグリーンエネルギー機器を中心とした材料技術の開発に従事
工学博士
IEEE会員, IEEE CPMT会員, IEEE EDS会員, エレクトロニクス実装学会会員, 日本金属学会会員



平野 辰己

1986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
現在, 大型施設を利用した計測技術の開発, 材料評価に従事
理学修士
日本放射光学学会会員, 日本磁気学会会員



浅利 裕介

2010年日立製作所入社, 中央研究所 ライフサイエンス研究センタ 基礎研究部 所属
現在, 第一原理計算に基づく材料設計技術の開発に従事
博士(工学)
電気化学学会会員, The Electrochemical Society会員, 日本物理学会会員, 応用物理学会会員



平重 貴之

2000年日立製作所入社, 中央研究所 ライフサイエンス研究センタ 基礎研究部 所属
現在, 水素エネルギー, 新エネルギー分野の開発に従事
電気化学学会会員