

共同利用(産業利用トライアルユース:先端研究施設共用促進事業『みんなのスパコン』TSUBAMEによるペタスケールへの飛翔) 成果報告書 平成 21 年度 戦略分野利用推進・新規利用拡大 i09sf

利用課題名 機能性有機分子の安定性に関する最適化設計の研究
英文: Study of optimized design for stabilities of functional-organic molecules.

石田 克英
Katsuei Ishida

太陽誘電株式会社
TAIYO YUDEN CO., LTD.
<http://www.yuden.co.jp/>

本研究では、電子デバイスに用いられる機能性有機材料の安定分子構造設計の指針を量子化学計算によって得る事を目的とする。電子デバイス用途の電解液の溶媒として多く用いられているプロピレンカーボネート(PC)を計算対象として取り上げ、電気分解と加水分解過程の計算を通じて安定性を見積もった。また、PC の側鎖置換による溶媒の安定性変化を見積もった結果、検討した溶媒種の中ではオリジナルの PC が最も安定である事が分かり、溶媒として優れた特性を有していることを確認した。さらに、電解液の粘度設計を目的とし計算から得られる典型的なパラメータと粘度との相関を調査し、粘度設計に向けたコンピュータの応用について検討を行った。

We performed quantum chemical calculations to obtain a principle of optimized design for stabilities of functional-organic molecules which are used in various kinds of electric components. The electrolysis and hydrolysis disassembly processes of propylene carbonate (PC) are calculated and the heats of decompositions are estimated. The series of calculations for PC based solvent with slight modification of functional group show that the PC is the most stable solvent considered in our study. We further checked the relation between typical physical properties obtained with computational calculations and viscosity to obtain designing role of electrolyte viscosity.

Keywords: functional organic materials, organic electric device, quantum chemistry, viscosity

・背景と目的

機能性有機分子を用いた電子デバイスは数多く存在するが、デバイス機能発現のためには有機分子自体の持つ安定性が重要な開発ポイントになる。安定したデバイス動作を保証するためには、負荷試験時に有機材料が分解しない事が必要であり、同時に経年劣化に対する耐性を高めることも必要になる。また、有機分子の分解を積極的に利用する際には、分子構造の中で最も分解しやすい箇所を特定し、分解時に生じる発熱量などを制御する必要が生じる。大気中に含まれる水分との反応が有機分子を劣化させデバイス寿命を短くするケースも多々生じるために、水等の環境物質に対しても高い耐性を持つ必要がある。電子デバイスへの適用のためには安定性と同時に目的の機能を兼ね備えている事も必須要件であり、機能を落とさずに安定性を向上させることが求められている。有機分子は側鎖の修飾なども含めると非常に多くの構造を持つために、

目的とする材料の開発には膨大な数の試行錯誤による実験が必要とされている。しかしながら、このような手法では最適な有機分子が見つかるまでに大変な労力と時間が必要とされてしまうために、開発コスト低減および開発速度の向上のためには何らかの設計指針に従って順序良く機能性有機材料の開発を進める事が求められている。本プロジェクトではこのような課題を克服するために、量子化学計算の理論を用いて機能性有機分子の分解過程をコンピュータ内で再現し、安定性に優れた溶媒を探索する仕組みを作る事を目的とした。

・概要

本研究では、有機電解液として Li イオン二次電池や電気二重層キャパシタ用途によく用いられているプロピレンカーボネート(PC)に代表されるカーボネート系溶媒を検討対象として取り上げた。これらカーボネート系の溶媒は、高温条件下や高電圧条件下で使用すると二酸化炭素などのガスが発生し、デバイスの信頼性を損なう事が開発における課題の一つとなっているため、溶媒の分解を抑える事が求められている。また、低温環境下での電気抵抗特性を確保するため、電解液には低粘度であることも同時に求められている。これらの物性を量子化学計算で予測することができれば、開発コストの低減と開発期間の短縮が期待される。今回はこれらの課題を克服するために TSUBAME を用いた量子化学計算に取り組んだ。

・結果及び考察

【① PC 溶媒の分解安定性評価】

分子の分解安定性評価の量子化学計算は、交換相関汎関数として B3LYP を、基底関数として aug-cc-pVDZ を用いて行った。溶媒効果は PCM 法により取り込み、PC 溶媒内に相当する比誘電率 65 の値を採用して計算を進めた。計算プログラムは Gaussian09 を主に用いた。

有機電解液が分解し二酸化炭素が発生する反応メカニズムには、電極との電子の授受によって起こる電気分解と、混入した水分との反応によって起こる加水分解の 2 種類が考えられる(図1)。

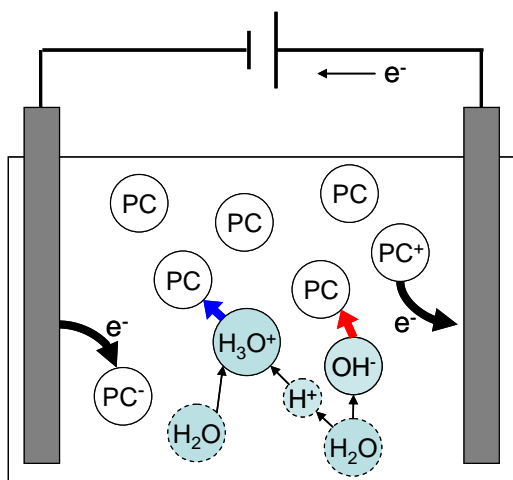


図 1. 電気分解と加水分解の模式図

本研究では、電気分解と加水分解に対する反応経路をそれぞれ仮定してエネルギーダイアグラムを求め、中間体構造のエネルギーから反応障壁の高さを見積もった。この反応障壁の高さを用いて、電解液の安定性を評価した。中間体構造を含めた全ての構造は構造最適化計算により求め、さらに各構造の振動数計算を行うことで構造最適化計算が正しく行われている事を確認した。また、電気分解過程における全エネルギー比較において、電子は炭素電極から仕事関数 5eV(実験値)で供給されると仮定した。PC 溶媒の反応経路の例として電気分解の反応経路を図 2 に、求められたエネルギーダイアグラムを図 3 に示す。

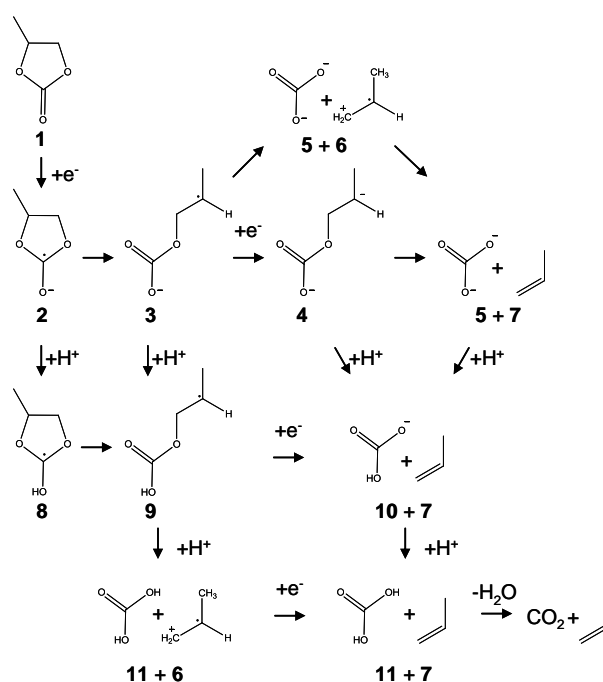


図 2. プロピレンカーボネートの電気分解過程の反応経路

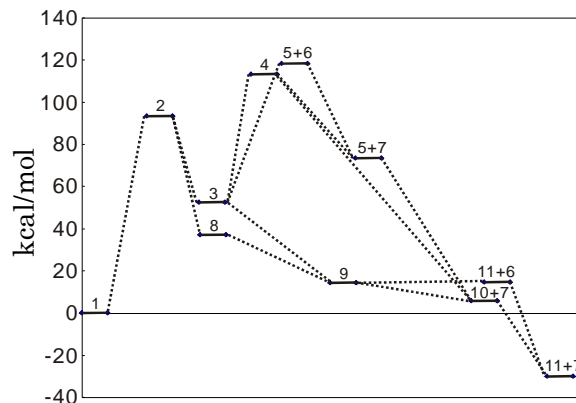


図 3. 電気分解過程のエネルギーダイアグラム

図 2 に示すように、PC の電気分解には複数の経路が考えられるが、図 3 に示すエネルギーダイアグラムより、 $1 \rightarrow 2 \rightarrow 8 \rightarrow 9 \rightarrow 10 + 7 \rightarrow 11 + 7$ の経路で分解することが推測された。また、電気分解過程で最も障壁が高い部分は反応開始時に電子を受け取る過程であり、一旦電子を受け取ってしまうと PC 溶媒は連鎖的に分解する事が示唆された。加水分解の反応経路に対しても同様にエネルギーダイアグラムの計算を行い、電気分解と比較した。その結果、加水分解の反応障壁は 1.2eV (27.4kcal/mol) と、電気分解の 3.7eV (85.4kcal/mol) より低く、PC 溶媒の分解は主に加水分解反応によって生じることが明らかになった。これらの量子化学計算結果は、PC 溶媒の劣化を抑えるためにはデバイス作製時に水分の混入を極力避ける必要がある事を示しているが、これは従来 PC 系溶媒材料を使った電子デバイスの作製プロセスで考えられている現象と一致している。

【② 置換基変化による PC 系溶媒の安定性】

PC 溶媒の置換基効果による分解安定性を評価するために、PC 溶媒と同様の骨格を持つ環状カーボネートと鎖状カーボネートの置換基を変更した溶媒について、上記に示した PC 溶媒と同様の計算を行い、反応障壁の高さからその安定性を予測した。検討した環状カーボネートおよび鎖状カーボネートの一般式を図 4 に、置換基を種々変更した時の反応障壁の計算結果を図 5 に示す。得られた分解の反応障壁を比較すると、鎖状

カーボネートの方が環状カーボネートよりも分解しやすい傾向を示しており、この結果は実験結果を再現するものであった。また、図 5 に示す結果から、今回検討した一連の溶媒の中では PC 溶媒がもっとも反応障壁が高く、安定な有機電解液である事が示された。今回の計算結果は、PC 溶媒は比誘電率が高いだけでなく、その安定性ゆえに多くの製品に用いられている事を裏付けている。

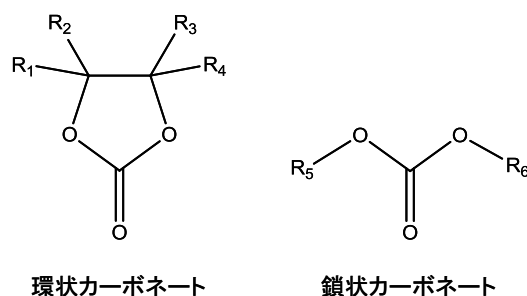


図 4. 環状・鎖状カーボネート形状

以上の計算では、一つ一つの計算規模は大きくないものの、一つの溶媒候補につき各中間体の構造最適化計算と振動数計算を行う必要があり、さらに異性体が存在し得る溶媒では必要な計算数が格段に増加する。このような多数の計算を実行する上で、TSUBAME のような多くのノード数を持つ計算システムは非常に有力であった。

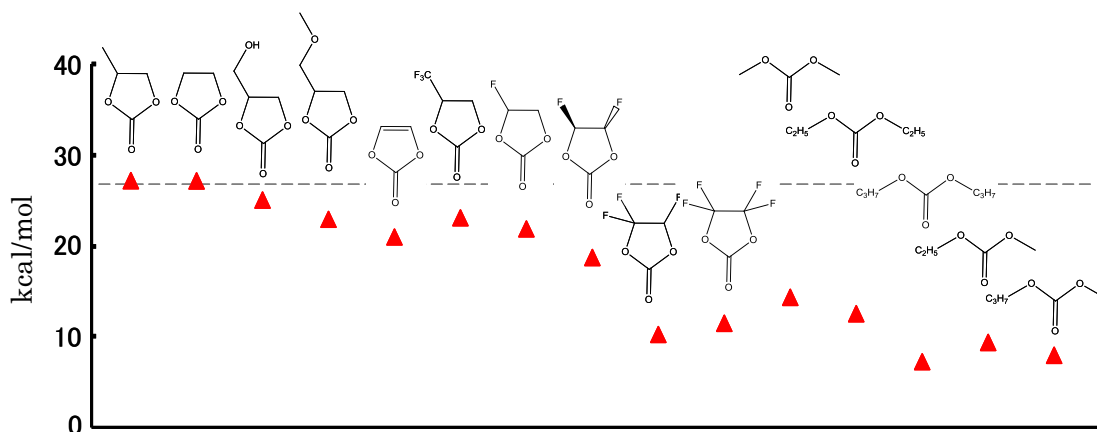


図 5. 環状・鎖状カーボネートの分解の反応障壁

【③ 有機電解液の粘性の評価】

マクロな物性値である粘性を計算から求めるためには、多数の分子を扱った大規模分子動力学シミュレーションが行われることが多い。しかしながら、汎用性と信頼性を持つ量子化学計算に基づく大規模分子動力学シミュレーションは極めて多くの計算資源が必要となるため、系統的に数多くの電解質の粘性を予測する手段としては未だにいくつかの克服すべき課題がある。そこで、本研究では数分子の量子化学計算の結果から、溶媒の粘性の定量的あるいは定性的な予測が可能であるかを検討した。粘性に対する指標として用いたのは、溶媒分子が持つ双極子モーメントと、同種の 2 分子間の溶媒に働く相互作用エネルギーであり、今回は粘性の実験結果がある典型的な 22 種類の溶媒に対してこれらの物性値を計算した。計算には汎関数として B3LYP を、基底関数として aug-cc-pVDZ を採用した。

図 7 に、溶媒分子の双極子モーメントの計算値と粘度の実験値の関係を示す。溶媒効果は PCM モデルにより表現し、溶媒の比誘電率として各溶媒の実験値 (PCM)、PC 溶媒の 65.0 (PCM2) の値を採用し、溶媒効果なし (gas) の計算を含めて 3 種類の溶媒効果について計算した。得られた結果は、溶媒効果の有無に関わらず双極子モーメントと粘度との相関は低く、双極子モーメントは粘度に対する良い指標にはなっていない事を示すものであった。

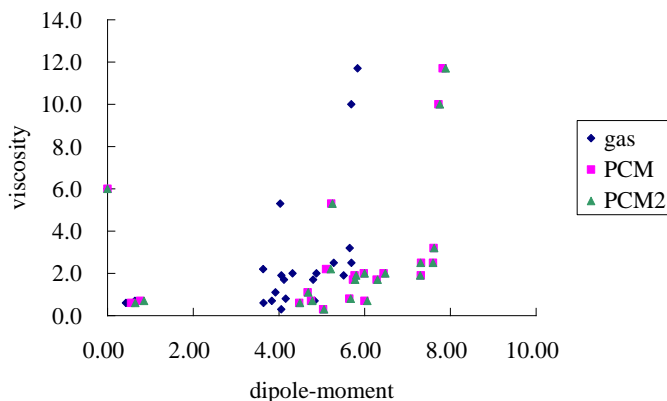


図 7. 双極子モーメントと粘度

溶媒分子二量体の相互作用エネルギーの計算は、分子の最適構造を基に二量体をランダムに 10 種類ず

つ生成させ、分子内自由度を固定して配置を最適化することによって求めた。溶媒効果は PC 溶媒の比誘電率 65.0 の値を採用した。図 8 に、得られた相互作用エネルギーと粘度の実験値を示す。

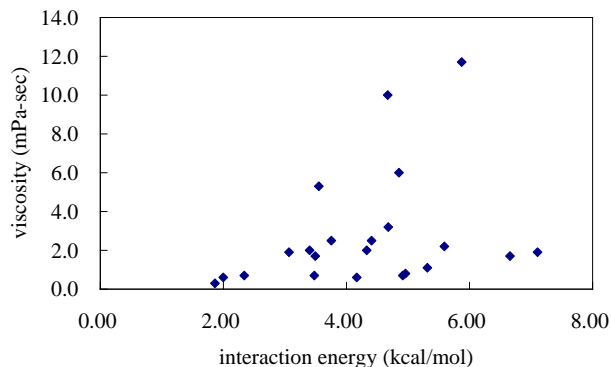


図 8. 相互作用エネルギーと粘度

相互作用エネルギーについても実験値との相関は低く、この値を用いても粘度を予測するのは困難であった。これらの結果から、簡便な小規模計算により未知溶媒の粘性を予測することは難しく、予測精度を高めるためには、図 9 のように多分子を考慮したモデルを用い、量子化学計算に基づいた大規模分子動力学シミュレーションを行うことが必要であると考えられる。しかしながら、従来用いられている一般的な量子化学計算パッケージの並列化効率はあまり高くない事から、TSUBAME の能力をもってしても大規模シミュレーションは困難であり、より並列化効率が高い計算理論・コードの開発が必要とされる。

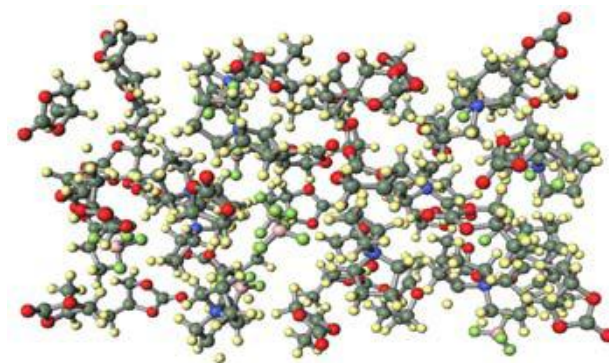


図 9. シミュレーションモデル

・まとめ、今後の課題

機能性有機分子の安定分子構造設計について、分解反応過程を詳細に追うことによって計算機により溶媒の分解過程を現実の溶媒に近い形で再現できる事と、さらにはこの手法を用いることにより未知の溶媒設計が可能である事が示された。反応スキームの可能性を一つずつチェックしてゆくためには多くの計算が必要になるが、そのような場面において TSUBAME のようなスパコンの必要性が今後も高まってゆくと思われる。

また、機能性有機分子の粘性予測を行い開発に用いるためには、スパコンによる大規模計算が必要であると予想されるが、現実的にこれらを実行する為にはより並列化効率の高い量子化学理論に基づくシミュレーション法の開発が必要とされる。これら大規模シミュレーション手法の開発も今後のスパコン応用において重要な課題であると考えられる。