

TSUBAME 共同利用 平成 26 年度 産業利用 成果報告書

利用課題名 塗エスラリーの分子シミュレーション
 英文: Molecular Dynamic Simulation of Slurry Coating Process

諸星 圭
 Kei Morohoshi

トヨタ自動車株式会社
 Toyota Motor Corporation
<http://www.toyota.co.jp/>

スラリー塗エプロセスを分子レベルでシミュレーションする手法を開発し、TSUBAME と粗視化分子動力学法を用いた大規模計算を行うことで材料開発への活用を可能にした。溶媒の蒸散モデルと多孔質構造中の拡散評価法を開発して塗エプロセスを計算した。溶媒蒸散に伴い微粒子と高分子の構造化が進み、多孔質構造体が形成される様子を再現することができた。また、塗エに用いる分子が塗エ後の特性に及ぼす影響についても調べた。

Slurry coating process has been investigated by using coarse-grained molecular dynamics simulations. Supercomputer TSUBAME enables to deal with large-scale calculations, and that can realize a design of molecular structure. We reproduce the process that some fillers and polymer chains are gradually gathered during evaporation and finally form to complicated porous structure.

Keywords: electrode structure, evaporation, coarse-grained molecular dynamics, bead-spring model

背景と目的

スラリーの塗エは、燃料電池やリチウムイオン電池の電極作製などで幅広く行われている工業プロセスで、微粒子と溶質を溶媒に混ぜたスラリーを基板の上に塗布した後に溶媒を蒸発させて微粒子と溶質からなる多孔質構造を得るプロセスである(図 1)。構造体の形状によって電極特性が変わるので、特性を高めるための改善が生産技術と材料開発の両面から行われている。しかしその方法は経験的・試行錯誤的であることが多く、特に材料開発面では用いる材料の組成と得られる構造体の特性との関係がよくわかっていない。

材料開発としては、微粒子の表面改質や溶質高分子の分子構造変更により構造体としての特性向上を図りたいが、そういった分子レベルの情報がどう構造形成に作用するのかを直接観測することは難しく、また個々の分子を表現してシミュレーションを行うには規模が大きすぎる。そこで、TSUBAME を利用することにより規模の問題を解決し、分子モデルでの動力学シミュレーションを実施して塗エプロセスで起きている現象を解明することを目指した。ただし、TSUBAME を使用しても個々の原子をあらわに扱うことは困難であるため、複数の原子をまとめてひとつの粒子として扱う粗視化分子動力学法を用いることにした。

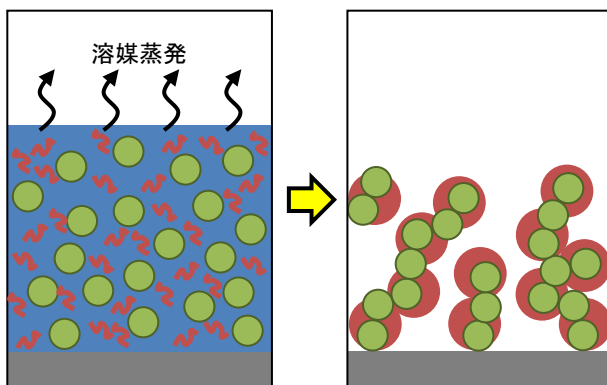


図 1 スラリー塗エプロセス

緑: 微粒子、赤: 溶質高分子、青: 溶媒低分子

概要

計算には粗視化手法のひとつであるビーズ-スプリングモデルを用いた[1]。スラリー中の微粒子・溶質高分子・溶媒低分子は図 2 のようにモデル化し、微粒子を構成する粒子間には結合を設定して球形状を保つようにした。非結合粒子間の相互作用には Lennard-Jones ポテンシャルを用いた。

$$U_{LJ}(r) = \begin{cases} 4\varepsilon_{ij} \left\{ \left(\frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^6 \right\} + \varepsilon_{LJ}, & r \leq r_c \\ 0, & r > r_c \end{cases}$$

ここで r は粒子間距離、 ε_{LJ} は $r = r_c$ でポテンシャルを連続にするための定数である。本研究では全ての粒子で $\sigma_{ij} = \sigma$ 、 $r_c = 2.5\sigma$ とした。結合粒子間には FENE ポテンシャルを追加した[1]。

高分子の分子構造を変えると鎖の剛直性が変わることがあり、材料開発では重要な特性のひとつである。そのため、連続して結合している 3 粒子間に調和振動子型の曲げポテンシャルを適用して剛直性を表現した。

$$U_{\text{bend}}(\theta) = \frac{1}{2} k_i (\theta - \theta_0)^2$$

ここで θ は結合角度の外角、 k_i は曲げ弾性定数、平衡角 θ_0 は 0 とした。



図 2 微粒子・溶質高分子・溶媒低分子のモデル

溶媒の蒸散は、気相と液相が共存するときの気相領域の端から粒子を削除することでモデル化し、削除する時間間隔を変えることで蒸散速度の違いを表現できるようにした[2]。溶媒粒子間に働く引力が弱いと液体としての凝集を再現できないため、図 3 に示すように引力の大きさを変えて気液界面を保持できるか調べた結果から、 $\varepsilon = 1.0$ を用いることとした。

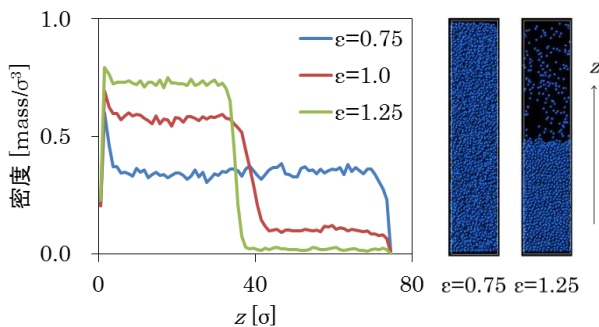


図 3 気液界面の形成

蒸散後の構造体として重要となる輸送特性は、燃料

電池の水素イオンなら高分子中を、リチウムイオン電池のリチウムイオンなら電解液部分になる空孔中を、また電子なら微粒子中を移動するため、経路毎に拡散性を評価しなければならない。そこで、蒸散後の粒子分布から微粒子・高分子・空孔の 3 次元メッシュを作成し(図 4)、メッシュ毎に拡散方程式を解いて特性を評価することにした[3,4]。

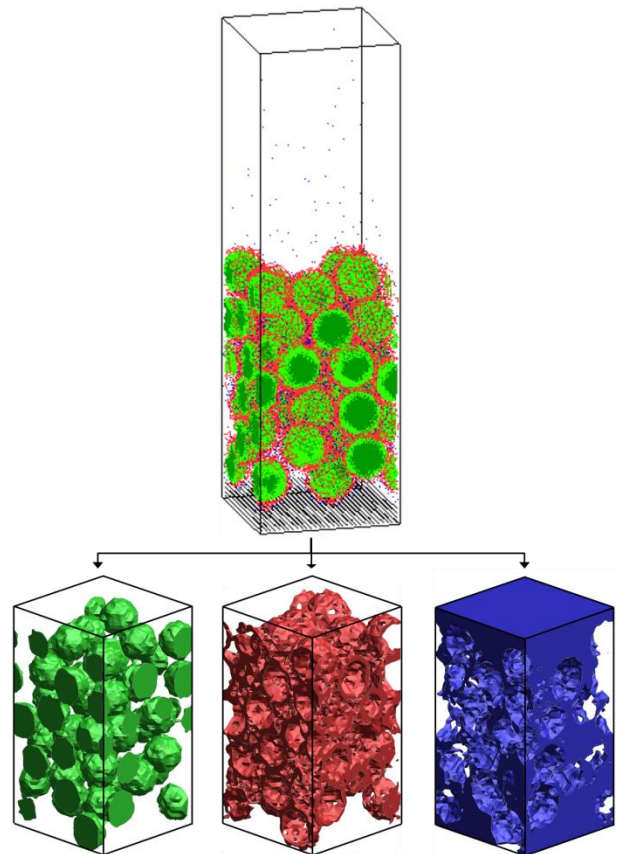


図 4 拡散経路の抽出

緑:微粒子、赤:高分子、青:空孔

モデリングには材料物性解析ソフトウェア J-OCTA を [5]、計算には並列化分子動力学エンジン VSOP を [5]、拡散評価には衝撃・構造解析ソフトウェア LS-DYNA を [6]、それぞれ用いて行った。

結果および考察

スラリー塗工プロセスの計算結果を図 5 に示す。溶媒が蒸散していき、それに伴って微粒子と高分子の構造化が起こり、複雑な構造体が形成される様子が再現できている。最終構造が多孔質形状となっているか調べるために、隙間に球を詰めていくことにより空孔の分

布を解析した。結果を図 6 に示す。空孔が構造体全域に存在し、大きなものでは微粒子と同程度の大きさをもつ多孔質構造であることがわかった。

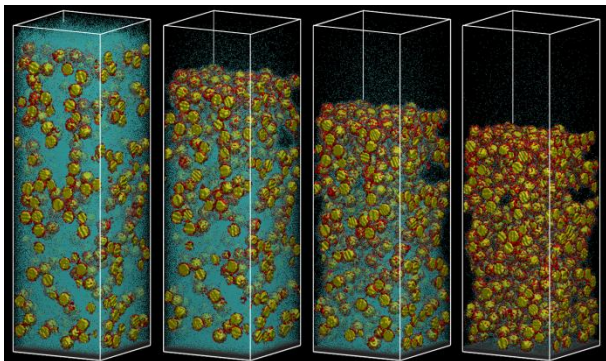


図 5 スラリー塗エプロセスの計算

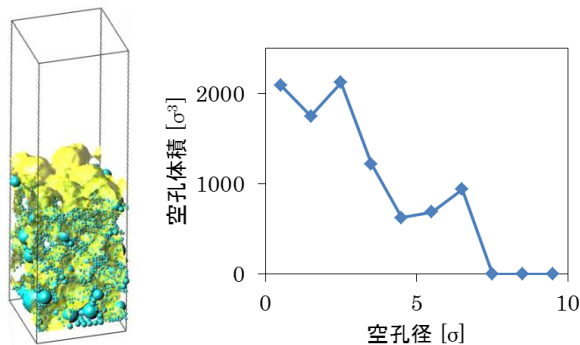


図 6 空孔の分布

材料開発の手段のひとつとして溶質高分子の分子構造を変更し、鎖の剛直性が変わった場合の影響について調べた。柔軟な高分子では曲げ弾性定数 k を 0 に、剛直な高分子では 1.5 に設定して計算した。蒸散後の構造体における高分子中の拡散を評価すると、柔軟な高分子では 0.46 なのに対して剛直な高分子では 0.22 と約半分であった。拡散評価に用いた高分子のメッシュを見ると微粒子を被覆している高分子が薄くなっており(図 7)、また空孔分布を解析して空孔率を求めると 0.53 から 0.51 に減少していることから、高分子が剛直になると微粒子への吸着量が減って一部が空孔中で凝集することがわかった。従って輸送特性を考えると、剛直性は高分子の経路を細くして拡散性を低下させていることが明らかになった。

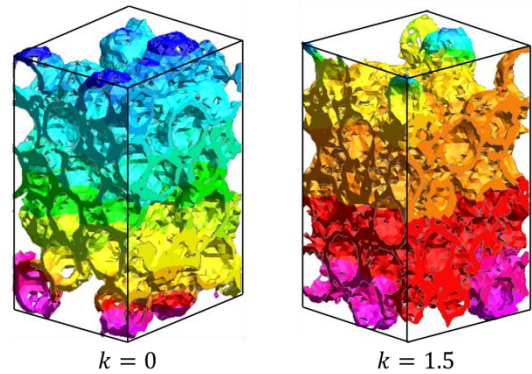


図 7 高分子の分布

まとめ、今後の課題

スラリーの塗エプロセスを分子レベルでシミュレーションする手法を開発し、TSUBAME と粗視化分子動力学法を用いることで初めて材料開発への活用を可能にした。溶媒の蒸散に伴い微粒子と高分子が構造化して多孔質構造が形成される様子を再現した。溶質高分子が輸送特性に与える影響について調べたところ、剛直性が高分子の経路を細くして拡散性を低下させることがわかった。今後は微粒子の表面改質や蒸散速度の違いによる影響について検討する。

参考文献

- [1] K. Kremer, G. S. Grest, *J. Chem. Phys.*, 92, 5057 (1990)
- [2] M. Tsige, T. R. Mattsson, G. S. Grest, *Macromolecules*, 37, 9132 (2004)
- [3] G. Dorenbos, V. A. Pomogaev, M. Takigawa, K. Morohoshi, *Electrochemistry Communications*, 12, 125 (2010)
- [4] G. Dorenbos, K. Morohoshi, *Energy Environ. Sci.*, 3, 1326 (2010)
- [5] <http://www.j-octa.com/jp/>
- [6] <http://cae.jsol.co.jp/product/struct/lstdyna/>