

混合 MC/MD 反応法による新機能環境・エネルギー材料の計算化学的解析

京大 ESICB¹、名大院情報科学²、CREST-JST³ 長岡正隆^{1,2,3}、竹中規雄^{1,2}、鈴木雄一²
mnagaoka@is.nagoya-u.ac.jp

1. 緒言

今日、量子化学計算や分子動力学 (MD) シミュレーションなどを基盤とする多くの計算科学的手法が発達している。実際、それらの手法と実験的手法を併用して実際的問題の解決に取り組むことが一般的になっている。このように、計算機を用いた原子・分子レベルでの理論的技術は、実験では観測が難しい時間・空間スケールでの現象を理解するために役立つことが期待され、産業上重要な材料への適用が盛んに行われている。

しかしながら、分子群の立体特異性や集合体構造は、長時間スケールでの複合的な化学反応群の積み重ねの結果によって生じる超希少現象として生まれるため、従来の計算科学的な方法ではシミュレートすることが全く不可能である。そこで、我々は大規模な複合化学反応系に対する実用的なアトミスティックシミュレーションの実現を目指して、その基盤技術となりうる混合モンテカルロ (MC)/分子動力学 (MD) 反応法[1]を提案し、実際に幾つかの材料の形成機構とそれらの微視的構造を計算化学的に解析した[2-4]。

2. 計算方法

混合 MC/MD 反応法[1]とは、短時間スケールで起こる分子運動には古典的な MD 計算を使い、長時間スケールで起こる化学反応には確率的な MC 法を用いる方法である。つまり、対象系の動的な状態変化を考慮しながら多種類の化学反応を多数回実現させて、従来では実現できなかった時間・空間スケールの化学現象を取り扱うことができる方法である。

3. 結果と考察

具体的な応用例として、逆浸透膜として用いられる芳香族ポリアミド膜と二次電池の固体電解液相間 (SEI) 膜の形成機構とそれらの微視的構造 (図 1) について計算化学的に解析した。

芳香族ポリアミド膜は、界面重合反応によって二つの単量体 MPD と TMC によって合成される。本計算結果と XPS 法や RBS 法による実験結果に基づく考察から、それら単量体の混合率と膜構造の関連性を分析した。その結果、MPD と TMC の混合率が、膜構造の近表面領域では 1:4、内部領域では 1:1 程度になることが明らかとなった[2]。

一方、SEI 膜は電池の寿命や安全性と密接に関わっており、その形成機構や微視的構造は、電池の高性能化には無くてはならない知見であるが、実験による膜形成過程の直接的観測は困難である。本シミュレーションにより得られた EC 系電解液と PC 系電解液それぞれで形成された SEI 膜の構造を比較すると、PC 系電解液における SEI 膜は疎となり、電解液の保護が不十分になることが判った。これは、SEI 膜形成過程において、PC およびその還元生成物のメチル基が重合反応を阻害するように働いた結果であり、PC 系電解液における SEI 膜形成の不安定性に繋がるものと考えられる[3]。また、フルオロエチレンカーボネートの添加効果の解析結果[4]についても当日詳細に議論する予定である。

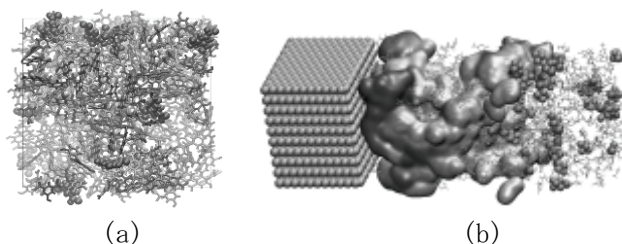


図 1. 混合 MC/MD 反応法から得られた (a) 芳香族ポリアミド膜と (b) SEI 膜の微視的構造

参考文献

- [1] M. Nagaoka, Y. Suzuki, T. Okamoto, N. Takenaka, *Chem. Phys. Lett.*, **583**, 80 (2013).
- [2] Y. Suzuki, Y. Koyano, M. Nagaoka, *J. Phys. Chem. B*, **119**, 6776 (2015).
- [3] N. Takenaka, Y. Suzuki, H. Sakai, M. Nagaoka, *J. Phys. Chem. C*, **118**, 10874 (2014).
- [4] N. Takenaka, H. Sakai, Y. Suzuki, P. Uppula, M. Nagaoka, *J. Phys. Chem. C*, **119**, 18046 (2015).