高分子−無機結晶間剥離現象の分子動力学シミュレーション

2022年10月4日

概要

材料の剥離・破壊挙動は、原子スケールの欠陥・ボイド生成に始まり、それが部材あるいは機器のスケールに発展していく、いわゆるマルチスケール的な現象です。分子動力学（MD）シミュレーションは、原子スケールの剥離・破壊の解析・観察手段の一つとして最先端の材料開発の現場で取り入れられています。

本書では、リチウムイオン電池劣化の主要因の一つと考えられている、電極材料とその上に塗布されたバインダー（ポリマー）の間の剥離を評価しました。電極材料としてグラファイト、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン（PVDF）を計算しました。計算のプランニングにおいて文献[1]を参考にしました。

計算手順

PVDF−グラファイト界面の初期構造作成にはWinmostarの点電荷割り当て機能、ポリマービルダ機能、スーパーセル作成機能、界面ビルダ機能を使用しました。 PVDFの電荷にはRESP電荷を使用し、グラファイトの部分電荷は0としました。グラファイト−グラファイト間の力場は文献[2]のAIREBO、PVDF−PVDF間の力場はGAFF、グラファイト−PVDF間の力場は文献[2]のAIREBOのLJ相互作用に設定しました。PVDFは20量体とし、30個のPVDF分子を計算しました。

MD計算はLAMMPSで実行されました。固体にポリマーまたは液体が圧着した構造を作成するために部分構造に一定圧力を印加しました。そして、圧着した構造に対し、300 Kに温度を制御した状態でグラファイトから離れたポリマーの一部に一定速度（2.0×10^{-4} Å/fs）の変位を与えました。

計算結果

図1に剥離過程における各時刻のスナップショットを示します。剥離に伴いグラファイト付近に空孔（ボイド）が生成し、剥離が進行するとフィブリルが形成している様子が見られます。

図2に剥離過程で与えた変位と引張力の関係を示します。引張力は、PVDFの上半分にかかるz方向の力として定義しました。引張力は3〜4 Å付近で極大点を迎え降伏している様子が分かります。図2には有限要素法（FEM）解析による亀裂進展解析でcohesive要素を定義する際に用いられる構成式（下式）に計算値をフィッティングしたデータもプロットしています。このようにMD計算の結果からFEMのパラメータを導出することも可能です。

$$\sigma = \sigma_c \left(\frac{\delta}{\delta_c}\right) \exp\left(1 - \frac{\delta}{\delta_c}\right)$$

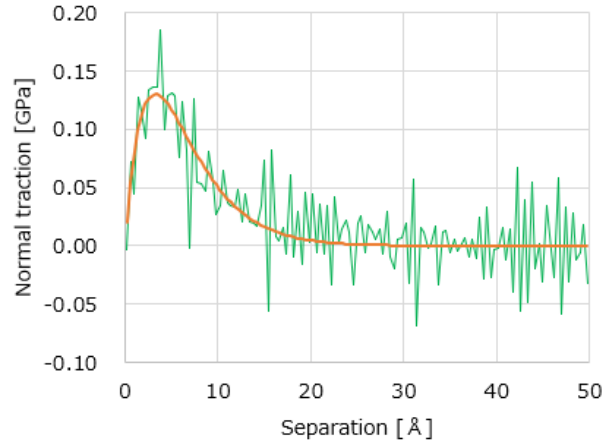

図2 変位−引張力の関係
（緑: 計算値, 橙: フィッティング後の構成式）

通常、このようなMD計算は煩雑で大きな作業コストを伴いますが、Winmostarを用いると作業を大幅に効率化できます。また今後、圧着過程や剥離過程の設定の自動化機能や剥離過程の可視化機能の実装を予定しています。

対応ソルバ：LAMMPS

引用：[1] J. Electrochem. Soc., 161, A1218, (2014).
[2] J. Chem. Phys., 112, 6472−6486, (2000).
[3] Fracture Mechanics, in, Academic Press (2011).

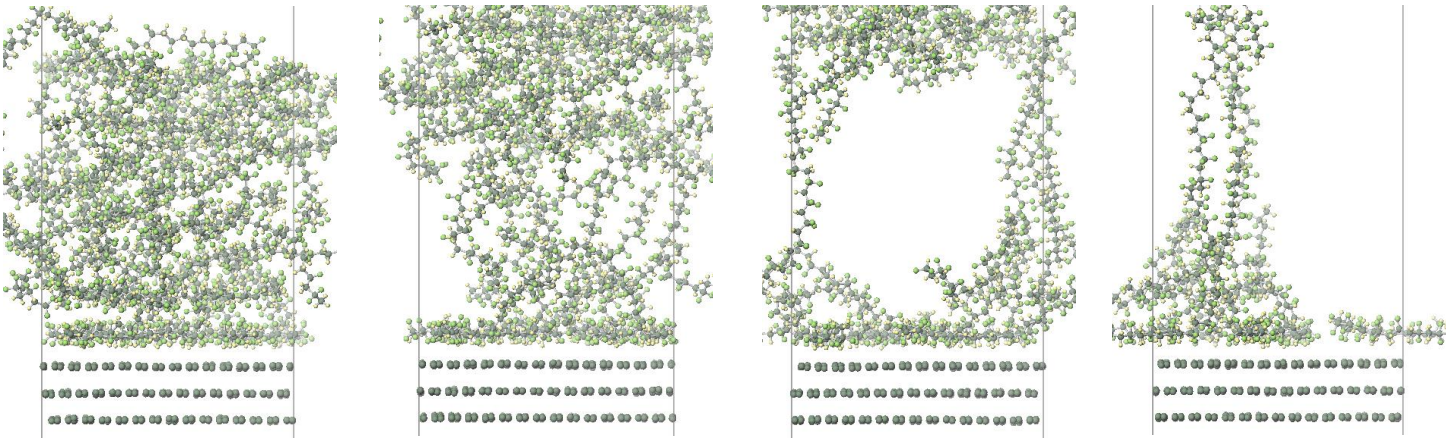

図1 各時刻のスナップショット（左から0, 60, 120, 180 ps）

Copyright 2008-2025 X-Ability Co., Ltd.