

2次電池CADシステムAdvance/Battery Design System

宇田 毅* 奥野 好成*

Secondary Battery CAD System, Advance/Battery Design System

Tsuyoshi Uda* and Yoshishige Okuno*

1. はじめに

リチウム 2 次電池が実用化されたのは 1990 年代はじめである。エネルギー密度の高い電池として、ノートパソコンや携帯電話などに利用されてきたが、最近電気自動車への応用が脚光をあびている。CO₂ を排出しないクリーンなエコカーの実現は地球温暖化対策の一環としても重要課題だからである。リチウム電池を車の動力源とする場合、問題は容量である。リチウム電池には、リチウムやコバルトなどのレアメタルが用いられている。大容量化のために大量のレアメタルを使うことは得策ではない。必要最小限の材料で高効率が得られる構造とシミュレーションによる設計支援が重要になると考えられる。2 次電池設計支援システム Advance/Battery Design System(ABAS)はこのようなニーズにこたえるために開発されている。

2. ABAS の概要

リチウム電池の構造を図 1 に示す。電池は正極、負極と電解質層からなる。正極は Li_xY ($\text{Y}=\text{CoO}_2$, FePO_4 , \cdots)、負極は炭素材、そして電解質層には有機系溶媒にリチウム塩 (LiX) を溶解させた有機電解液が用いられている。充電によって Li イオンは正極から負極へと移動し、正極中に Li 空孔を生成しながら炭素材表面に付着、さらに負極内部に侵入して行く。放電中は逆反応で負極表面の Li はイオン化され電解質中をポテンシャルの高い正極へと遡っていく。このエネルギーは電気化学エネルギーによって賄われる。図 1 の下段に開放時における電解質層の静電ポテンシャル分布を示す。 V_T は

*アドバンスソフト株式会社 技術第 2 部

2nd Technical Division, AdvanceSoft Corporation

起電力、 d と V_d は負極表面に生じる電荷二重層の厚さと電位差である。

ABAS では正極、電解質層、負極各部分の解析を行うモジュールとそれらを統合する GUI、および電池の 3 次元構造に応じた発熱分布を解析するプログラムからなる。また、各物性定数を格納したデータベースも用意されている。

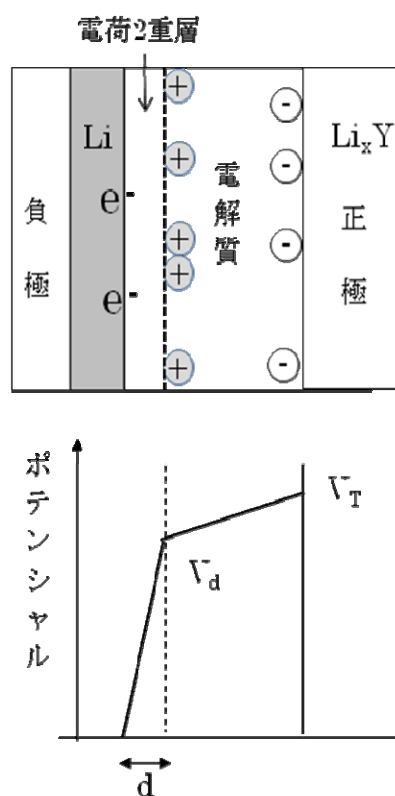


図 1 電池の構造と電解質層でのポテンシャル分布の模式図

3. 起電力解析

起電力 $V_T(x)$ は以下の式において、 $\Delta x \rightarrow 0$ の極限で計算される[1-3]。

$$V_T(X) = \frac{\{E_T(\text{Li}_x\text{Y}) + \Delta x E_T(\text{Li}) - E_T(\text{Li}_{x+\Delta x}\text{Y})\}}{e\Delta x} \quad (1)$$

ここで、 $E_T(X)$ は X の全エネルギーを示し、第一原理計算シミュレータ Advance/PHASE によって計算可能である。ただし、数値計算上 $\Delta x \rightarrow 0$ の計算は困難である。そこで、

$$V_{av}(X) = \frac{\{E_T(\text{Li}_x\text{Y}) + (1-X)E_T(\text{Li}) - E_T(\text{LiY})\}}{e(1-X)} \quad (2)$$

によって、濃度が1から x までの起電力の平均値をいくつかの x について計算し、解析的にフィッティングした $V_{av}(x)$ 関数の微分によって $V_T(x)$ を求める手順をとっている。 Li_xCoO_2 の起電力の計算結果を図2に示す。

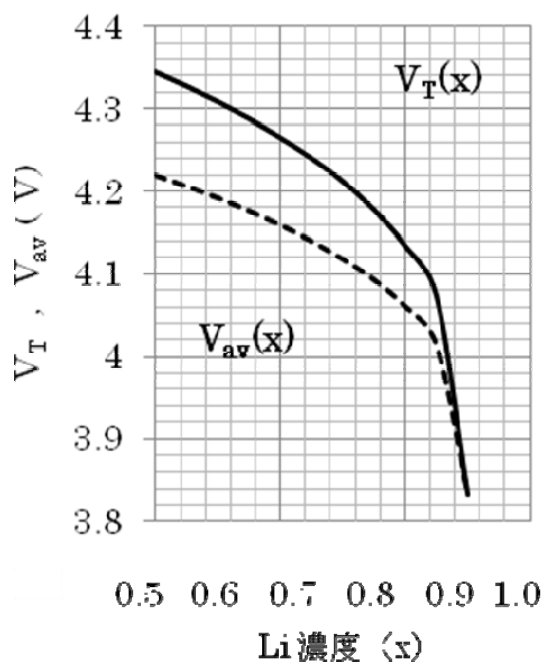


図2 Li_xCoO_2 の起電力

代表的な正極材の起電力計算結果、また実測値がある場合には実測値も再録したデータベースを用意する予定であるため、電池特性の解析には必ずしも Advance/PHASE を必要としない。ただし、未知材料の起電力計算には必要となる。

4. 正極の解析

式(1)で計算される起電力はLiの濃度分布が正極内部で一様であることを仮定している。しかし、充放電に伴うLiイオンの増減は正極表面を通じて行われるため正極内部に濃度の不均一性が生じる。たとえば、放電中は電極表面のLiイオン濃度が内部より大きく、逆に充電中は内部より小さい。この効果は充放電中における起電力の経時変化をもたらすことになる。正極内部のリチウム・イオン濃度 $C(x)$ は以下の式で表せる。

$$\frac{\partial C(x)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x)}{\partial x^2} + I\delta(x-L) \quad (3)$$

ここで、 D はリチウム・イオンの拡散定数、 x は正極と集電体界面からの距離、 L は正極膜厚、 I は電流密度である。式(3)よりリチウム・イオン濃度分布と図2に示した $V_T(x)$ を用いれば、正極のほとんどの特性を明らかにすることができる。たとえば、外部回路をオン・オフすることによって、放電中と開放時の正極特性を、また、外部電池の挿入により、 I が負となる場合は充電特性を知ることができる。

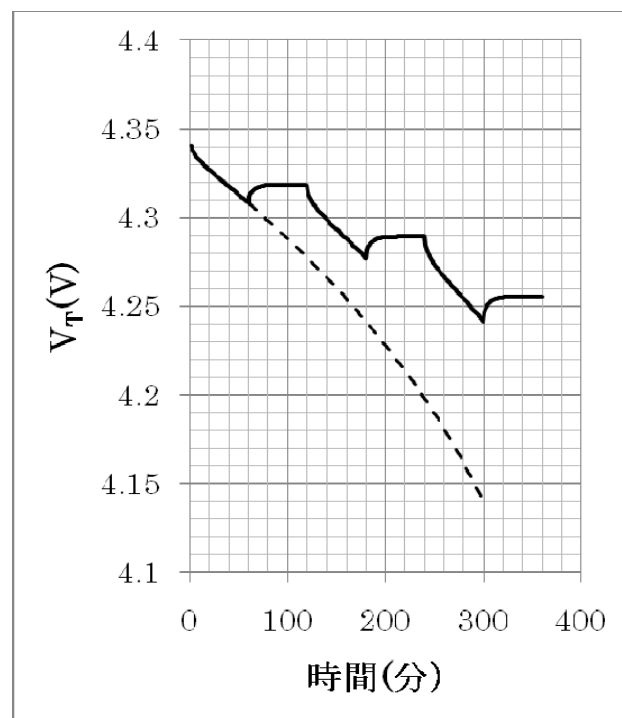


図3 放電・開放による電圧変化

図3に1時間放電、1時間開放の繰り返しによる電圧の変化を実線で示す。比較のために、連続放電

による電圧低下を鎖線で示した。図 4 に 1 時間放電、1 時間充電の繰り返しによる起電力の時間変化を示す。また、点線は 2 時間放電、1 時間休止させた後充電・放電を繰り返した場合の電圧変化である。

$I = 1.0 \text{ mA/cm}^2$: 実線は 1 時間放電・1 時間開放を繰り返した場合。鎖線は連続放電の場合を示す。

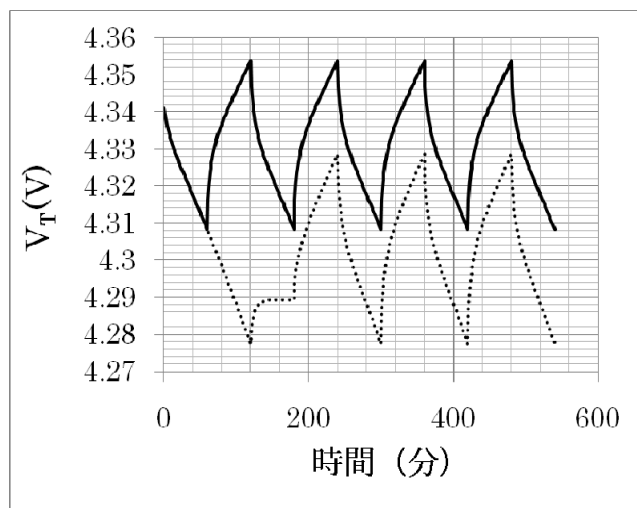


図 4 放電・充電による電圧変化

実線は放電・充電を 2 時間周期で繰り返した場合。点線は 2 時間放電、1 時間開放状態の後、充電・放電を 2 時間周期で繰り返した場合。

5. 電位分布

開放時における電解質中の電位分布はポアソン方程式と電荷のボルツマン分布を用いて解くことができる。電解質膜厚が $20 \mu\text{m}$ の場合の結果を図 5 に示す。点線はあらかじめ添加されたリチウム塩だけによる分極効果を、実線は負極の固体リチウムからのイオンの溶解と電解層からの析出を考慮した結果である。また、計算に際しては図 1 に示した電荷二重層厚さと電位差に対するパラメタとして、それぞれ $d = 5 \text{ \AA}$, $V_D = 2.0 \text{ V}$ を用いた。図 4 上段はリチウム塩濃度が $2.5 \times 10^{16} / \text{cm}^3$ 、下段はリチウム塩濃度が $2.5 \times 10^{15} / \text{cm}^3$ の場合に対応する。

リチウム塩濃度の大きい上段図の点線は、電荷二重層表面での電位が 2.8 V となることを示しており $V_D = 2.0 \text{ V}$ より大きい。従って、溶解速度が減少するとともに析出速度が増大し、電解質層でリチウム

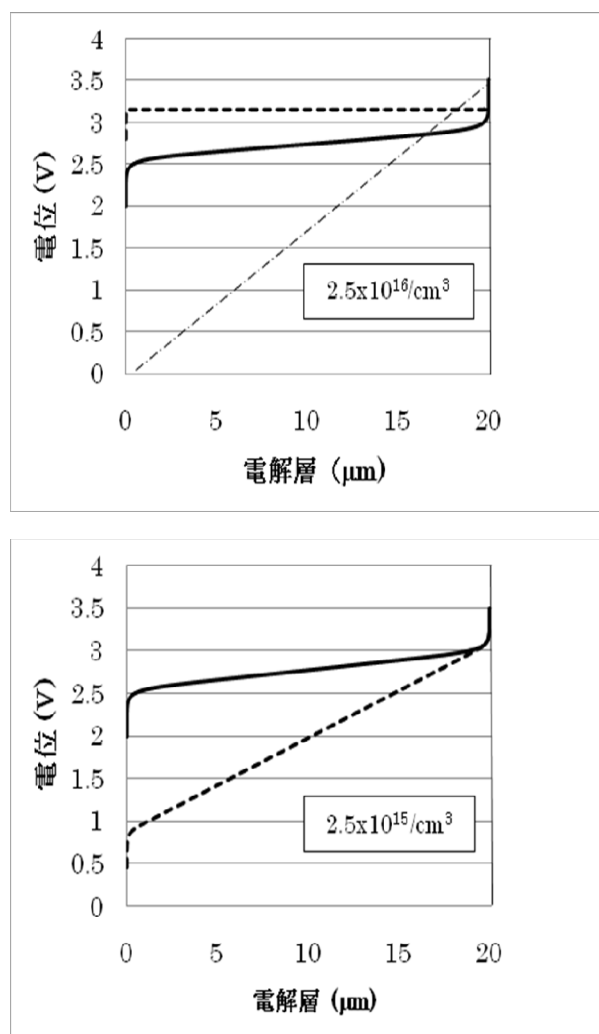


図 5 電解質中の電位分布

点線は添加された電解質だけによる分極効果。実線は負極表面でのリチウムの溶解・析出効果を考慮した場合。起電力として 3.5 V を用いた。

濃度は減少して行く。電荷二重層界面電位が 2.0 V となった時点で溶解・析出が平衡状態に達する。図 5 下段はリチウム塩濃度が $2.5 \times 10^{15} / \text{cm}^3$ の場合を示している。リチウム塩だけの分極効果では電荷二重層表面での電位は 0.5 V と 2.0 V より小さくリチウム・イオンの溶解が促進される。上段、下段でリチウム塩濃度に 1 桁の差があるにもかかわらず、実線で示した平衡状態での電位分布はよく似ており、電位分布のリチウム塩濃度依存性は小さいことが分かる。

6. 放電時の電圧降下

電流 I を流した時の電荷二重層表面での電圧降下

はバトラー・フォルマー式[4]によって評価できる。しかし、リチウム・イオン電流が電解層を移動するためにさらなる電圧降下がある。通常、イオン伝導は拡散定数 D と移動度を用いて記述できると考えられている。しかし、電荷二重層表面付近ではイオン濃度が大きく、通常の古典流体的取り扱いができない。たとえば、図5に示した例での電荷二重層表面でのリチウム・イオン濃度は $\sim 10^{22}/\text{cm}^3$ となっており、拡散定数や移動度を濃度に依存しない定数として扱うことができない。そこで、電解層中のリチウム・イオンの運動を分子動力学で解析する。

7. 電解層での分子動力学

内部抵抗を決定づける電解質中のイオン拡散とイオン移動は、動力学計算で解析することができる。分子動力学計算若しくは粗視化動力学計算[5]により、イオンの拡散係数やイオン移動度を求めればよい。

拡散係数に関しては、電解質と Li^+ イオンから成る系に対して、動力学計算を実施し（図6）、 Li^+ イオンの拡散係数を求める。拡散係数は、長時間経過後、粒子位置がどの程度動いたかを調査する[5]ことで容易に計算することができる（式(4)）。

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \langle [\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)]^2 \rangle \quad (4)$$

ここで、 t は時間で、 $\mathbf{r}(t)$ は時間 t での粒子の座標である。

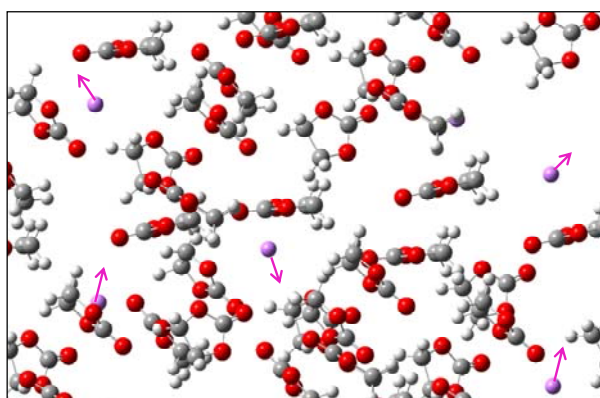


図6 電解質中の Li イオン

また、電解質と Li^+ イオンから成る系に対して、

電界印加のもとでの動力学計算を実施することで、イオン移動度と発熱量を見積もることができる（図7）。イオン移動度は、長時間経過後イオンが電場の方向に沿ってどの程度動いたかを調査すれば求めることができる（式(5)）。

$$\mu = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{l}{tV} \langle r_x(t) - r_x(0) \rangle \quad (5)$$

ここで、 r_x は粒子位置の電場方向に沿った x 軸の座標成分で、 V は電位差、 l は電極間距離である。

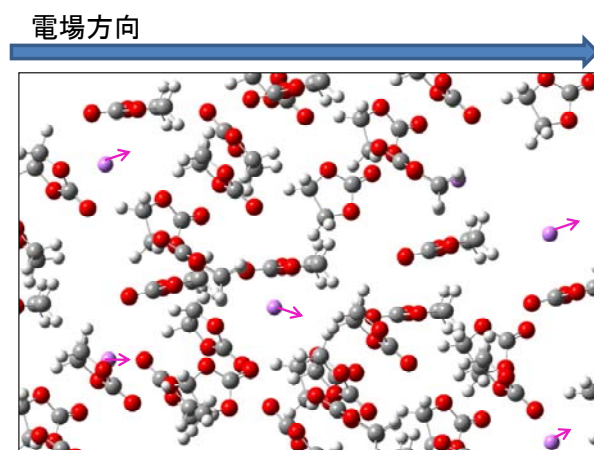


図7 電場印加時の電解質中の Li イオン

また、電解質の発熱量は、温度スケールリング[5]による定温分子動力学法の計算を行い、温度を一定にするために熱浴に流出したとみなせる熱を計算することで求めることができる（式(6,7)）。

$$\left(\frac{\mathbf{v}_{new}}{\mathbf{v}_{old}} \right)^2 = \frac{T_{target}}{T_{system}} \quad (6)$$

$$\Delta Q = \frac{1}{2} k_B \sum_i (T_{system,i} - T_{target}) \quad (7)$$

ここで、 \mathbf{v}_{old} は温度スケール前の速度ベクトル、 \mathbf{v}_{new} は温度スケール後の速度ベクトル、 T_{system} は温度スケール前の温度、 T_{target} は指定温度であり、 k_B はボルツマン定数、 $T_{system,i}$ は i 番目のステップでの温度スケール前の温度である。

8. 電解層での誘電率の解析

内部抵抗に関する電解質の誘電率も解析することができる。高誘電率の電解質ではイオン濃度が

高く、解離イオン数とイオン移動度の積であるイオン伝導度が高くなり内部抵抗が小さくなる。

電解質の誘電率は、電解質を構成する分子の分極率と双極子モーメントと分子体積に関係づけられる。よく知られた理論として、電子分極だけで双極子がない場合の Clausius-Mossotti 理論、誘電率が小さい場合の Debye 理論、誘電率が大きく水素結合がない場合の Onsager 理論、水素結合が顕著な場合の KirkWood の理論等がある[6]。

双極子モーメントと分極率と分子体積は、第一原理計算や量子化学計算で求めることが可能であり、誘電率を大よそ概算することができる。実際、水溶媒の誘電率を量子化学計算と KirkWood の理論式(8,9)に基づいて計算した。

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} V_m = \frac{N_A \alpha}{3 \epsilon_0} \quad (8)$$

$$\frac{(\epsilon - n^2)(2\epsilon + n^2)}{\epsilon(n^2 + 2)^2} V_m = \frac{N_A d^2}{9 \epsilon_0 k_B T} (1 + z \langle \cos(\gamma) \rangle) \quad (9)$$

ここで、 n は屈折率、 V_m はモル体積、 N_A はモル数、 ϵ_0 は真空の誘電率、 α は分極率、 ϵ は溶媒（電解質）の比誘電率、 d は双極子モーメント、 T は温度、 z は水素結合に基因する最近接分子の数、 γ は中心分子と最近接分子の双極子モーメントがなす角である。量子化学計算は、B3LYP 理論レベルで aug-cc-pvqz 基底関数を用いて行い[7]、分子体積は、電子密度が 0.001 electrons/bohr³ の面の内側部分の体積として定義して、モル体積を求めた。水溶媒の計算結果は、双極子モーメントが 1.85 Debye、分極率が 1.45 Å³、分子体積が 17.3 cm³/mol、比誘電率が 69.1 であり、実験値（それぞれ、1.85 Debye、1.48 Å³、18.0 cm³/mol、78.0）とよく一致した結果が得られた。

ただし、Debye 理論や Onsager 理論では、実験値と合わず、KirkWood 理論で考慮したような、水素結合による双極モーメント方向の拘束の効果が重要であるが、水素結合の描像が分からない系の場合には、上記のような解析が困難である。また、上記の計算での、電子密度に基づいた、分子体積の定義には、問題がある。

従って、動力学計算が必要である。実際、電場を

印加した分子動力学計算・粗視化動力学計算を行い、電場方向の平均双極子モーメントを求め、配向分極の寄与をより厳密に解析することができる。また、動力学計算から、分子体積を解析することもできる。即ち、第一原理計算・量子化学計算で求めた分極率、分子動力学計算・粗視化動力学計算で求めた平均双極子モーメント、分子動力学計算・粗視化動力学計算で求めた分子体積から誘電率の解析が可能である。

9. 電極界面での分子動力学

電極近傍での電荷移動過程は、バトラー・フォルマー式(10)によって説明されてきている[4]。

$$J = J_0 \left\{ \exp \left[\beta \frac{e \Delta E}{k_B T} \right] - \exp \left[- (1 - \beta) \frac{e \Delta E}{k_B T} \right] \right\} \quad (10)$$

ここで、 J は電極界面での電荷移動の電流密度、 β は電荷移動係数、 e は電気素量、 ΔE は過電圧である（図 8）。遷移状態理論に基づく、交換電流密度 J_0 は式(11)で表される。

$$\begin{aligned} J_0 &= e N_A l [Li^+] \frac{k_B T}{h} \exp \left(\frac{-\Delta G_{Li^+ \rightarrow Li}}{k_B T} \right) \\ &= e N_A l [Li] \frac{k_B T}{h} \exp \left(\frac{-\Delta G_{Li \rightarrow Li^+}}{k_B T} \right) \end{aligned} \quad (11)$$

ここで、 h はプランク定数、 $\Delta G_{Li^+ \rightarrow Li}$ は $Li^+ + e \rightarrow Li$ 反応のエネルギー障壁、 $\Delta G_{Li \rightarrow Li^+}$ は $Li \rightarrow Li^+ + e$ 反応のエネルギー障壁である。バトラー・フォルマー理論に基づく電極電位と電流の関係を図 9 に示しておく。

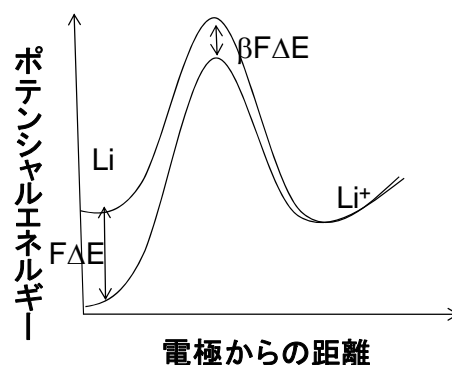


図 8 リチウム析出におけるエネルギー関係

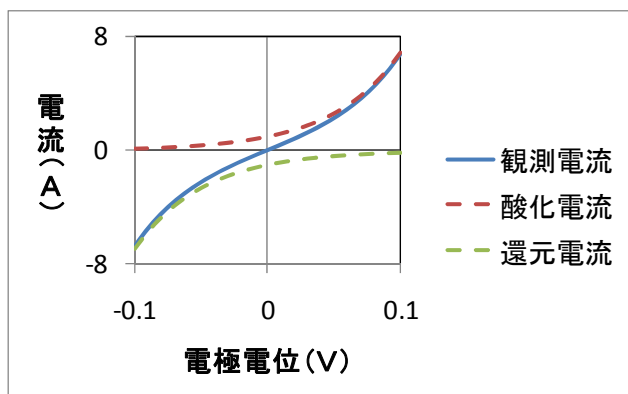


図 9 バトラー・フォルマー理論に基づく電極電位と電流の関係

しかし、バトラー・フォルマー理論は現象を説明できても材料の理論予測には利用し難い。まず、電荷移動係数 β やポテンシャル障壁 ΔG が未知であり、実験で決定する必要がある。また、電流が非常に大きくなると、反応物質の物質輸送に遅れが生じ拡散律速の領域になり（図 10）バトラー・フォルマー理論が成り立たなくなってしまう[4]。

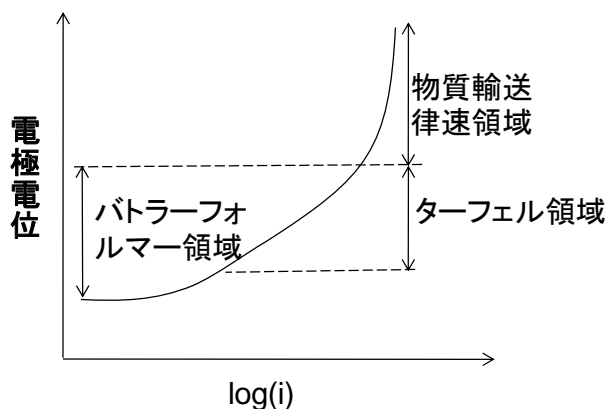


図 10 電流と電極電位の関係

そこで、電極界面での、電荷移動反応はシミュレーションで解析する必要がある。

リチウム電池の負極電極の表面構造では、電界層物質を取り込んだ複雑な Li 化合物からなる表面皮膜層 (SEI) を形成することが知られている[4]。SEI は充電時においては充電時間を、また放電時には内部抵抗の一因となり、電流値を支配する重要な性質をもつ。そこで、皮膜の分子構造の解析・皮

膜の生成機構の解析・実験結果等に基づき皮膜のモデル化を行う必要がある（図 11）。

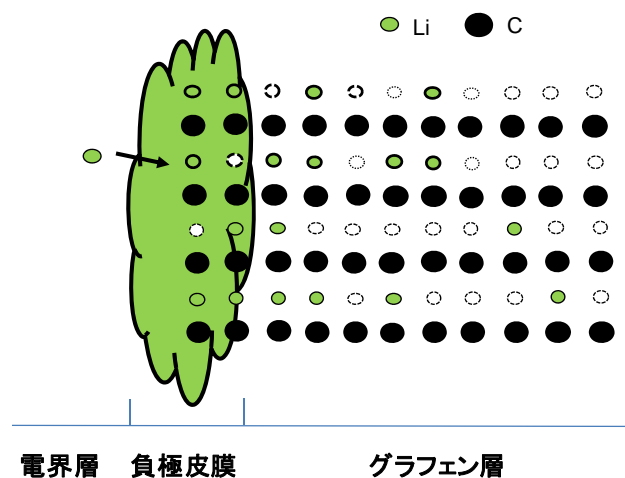


図 11 負極における皮膜形成の概念

そこで、分子・粗視化動力学計算を行い、皮膜成長のプロセスをシミュレートし、皮膜の構造を明らかにする必要がある。あるいは、実験結果で皮膜の構造がある程度分かるのであれば、実験結果に基づき皮膜をあらかじめモデル化する。

そして、皮膜を考慮した、電極での電荷移動反応のシミュレーションを行う。皮膜内部での $\text{Li} \cdot \text{Li}^+$ ・溶媒和 Li^+ の拡散や電荷移動反応ポテンシャル障壁を計算してやればよい（図 12）。動力学計算では、電子移動を直接扱えないので、電極—電解質間での Li 原子移動に伴うエネルギー変化と Li^+ 移動に伴うエネルギー変化をそれぞれ求め、エネルギー障壁を算出する。印加する電場を変化させた計算を行い、電荷移動係数を解析する。

また、電荷移動には、溶媒再配向が重要な役割を演じていることが知られている。マーカス理論[8]にならって、溶媒再配向座標を導入することにより、溶媒（電解質）の再配向が電荷移動反応速度に与える影響を解析することも検討している（図 13）。

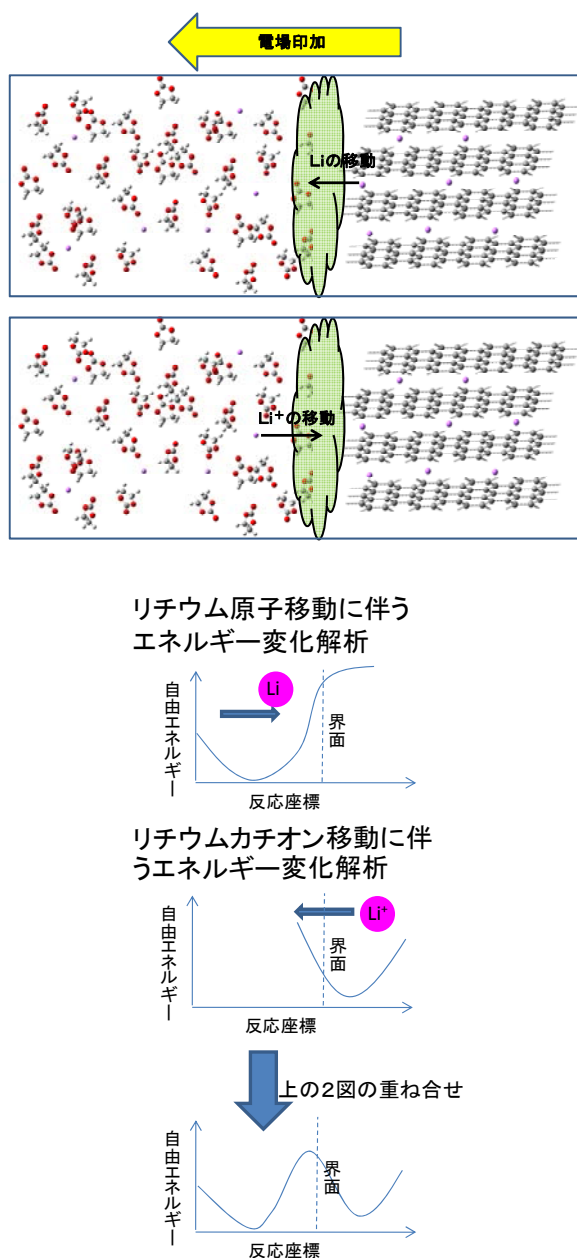


図 12 電荷移動反応のエネルギー障壁解析方法

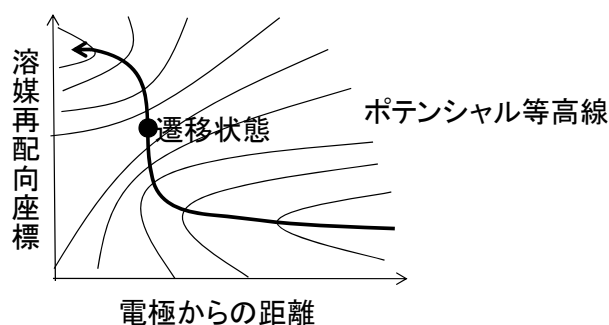


図 13 電極近傍でのポテンシャルエネルギー描像

10. データベース

10.1. 電極材料データベース

Li を含む結晶構造を網羅し、化学組成、Li 理論容量、空間群、格子定数、分率座標、原子座標、文献、の各項目についてデータを公開文献等より収集し、データベース化する。本データベースの情報を入力値として、種々の計算が、すぐに実施できるようにする。

10.2. ポテンシャルデータベース

Li イオン電池に特化した、分子動力学・粗視化動力学に用いるポテンシャルデータベースを構築する。具体的には、第一原理計算結果を用いて作成した電極部分の相互作用ポテンシャル、電解質やセパレータ内の相互作用ポテンシャル、電解質と電極間の相互作用ポテンシャル、電解質ポリマーを扱う際に必要な電解質ポリマーの粗視化ポテンシャル等である。ポテンシャルは、粒子間ポテンシャルとし、分子動力学計算の場合は、原子間ポテンシャルであり、粗視化動力学計算の場合は、粗視化粒子間ポテンシャルである。これらのポテンシャルデータベースの値を用いて、分子・粗視化動力学計算を実施できるようにする。

10.3. 物性データベース

電解質でのイオン移動度・拡散係数・発熱量、電極での起電力・表面構造・拡散係数・内部応力テンソル・原子価数・移動度等をデータベース化する。これらの値は、分子動力学計算・粗視化動力学計算・第一原理計算・量子化学計算によって求める。また、これらのデータベース化された値を入力値として、種々のシミュレーションを実施できるようにする。

11. まとめ

2 次電池設計支援システム Advance/Battery Design System(ABAS)の開発を行っている。本開発では、起電力解析、正極の解析、電位分布、放電時の電圧降下、電解層での分子動力学、電解層での誘電率の解析、電極界面での分子動力学等を可能にする予定である。また、解析のために必要となる、

データベースも装備する予定である。

参考文献

- [1] G. Ceder, M.K. Aydinol, A.F.Kohan :
“Application of first-principles calculation to the design of rechargeable Li-batteries”, *Comput. Mater. Sci.* 8 (1997) 161.
- [2] F. Zhou, M. Cococcioni, C.A. Marianetti, D.Morgan, and G. Ceder: “First-Principles prediction of redox potentials in transition-metal compounds with LDA+U”, *Phys. Rev. B* 70 (2004) 235121.
- [3] M.K. Aydinol, A.F. Kohan, G.Ceder, K.Cho and J. Joannopoulos: “Ab initio study of lithium intercalation in metal oxides and metal dichalcogenides”, *Phys. Rev. B* 56 (1997) 1354.
- [4] 小久見善八、阿倍武志、稲葉稔、内本喜晴:「リチウム二次電池」、2009年 オーム社。
- [5] COGNAC: T. Aoyagi, F. Sawa, T. Shoji, H. Fukunaga, J. Takimoto, M. Doi, *Comput. Phys. Commun.*, 145, 267 (2002).
- [6] J. N.Israelachivili, “Intermolecular and Surface Forces” Academic Press (1992) (近藤保・大島広行訳, 分子間力と表面力, マグロウヒル)
- [7] Gaussian 03, Revision E.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople,
- [8] 光・物質・生命と反応 (下)、垣谷俊昭、丸善