



アドバンスソフト技術セミナー 二次電池CADシステム

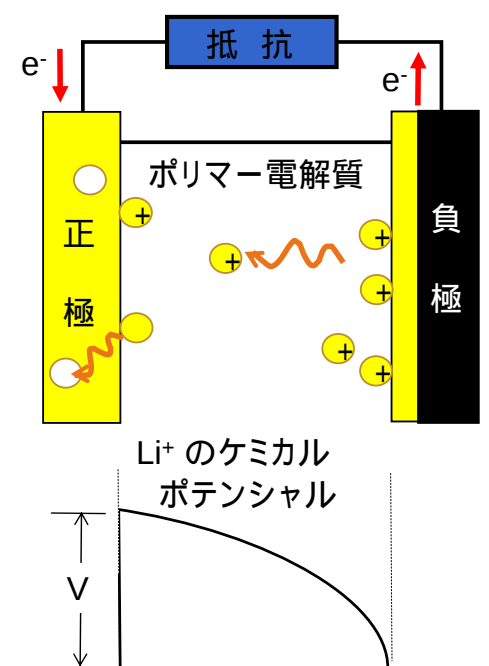
2次電池CADシステム概要

アドバンスソフト株式会社
技術第2部 主任研究員
奥野 好成

2.

発表内容

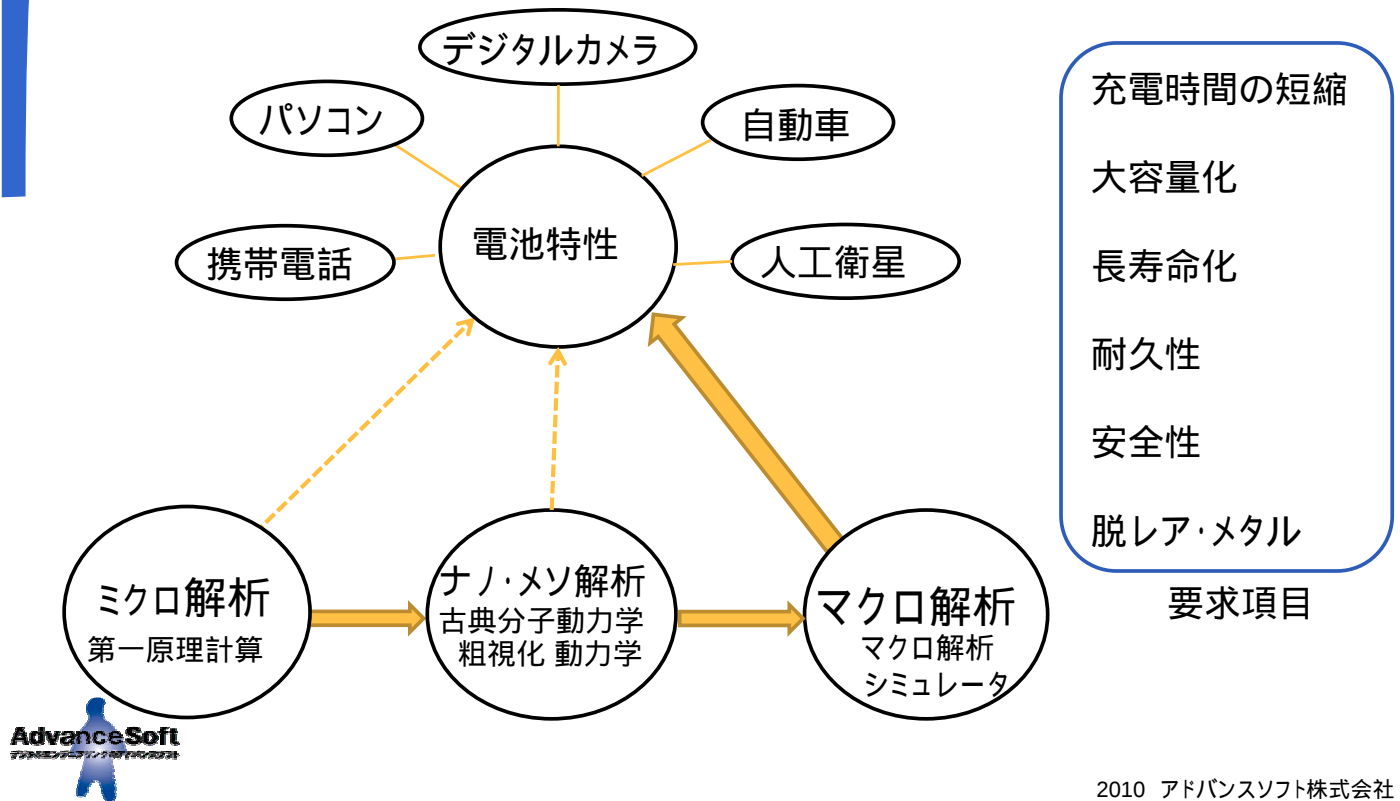
1. 背景・目的
2. 概略
3. 開発項目
4. 解析のフロー
5. 詳細説明
 - 5-1. 起電力
 - 5-2. 電極表面構造
 - 5-3. 材料パラメータ
 - 5-4. 内部抵抗
 - 5-5. 安全性
 - 5-6. 寿命
 - 5-7. 材料データベース
 - 5-8. ポテンシャルデータベース
6. まとめ



リチウム電池の放電時の動作



1. 背景・目的



1. 地球温暖化の原因となるCO₂を排出しないエネルギー源としての期待が大きい。
2. 原材料にはLiやCoなどの希少金属が含まれており、材料費の高騰、また、将来的な資源の枯渇が危惧されている。
3. 代替材料の探索、設計、製品化までには多大の時間と費用を要するため、簡便な設計支援ツールが求められている。

そこで

目的: 材料と設計図をインプットとして電池の特性を予測できるトータルなシミュレーション・ツールを提供すること



2. 概略

材料と設計図をインプットとして電池の特性を予測できるトータルなシミュレーション・ツールを提供することである。図にシステムの概要を示す。

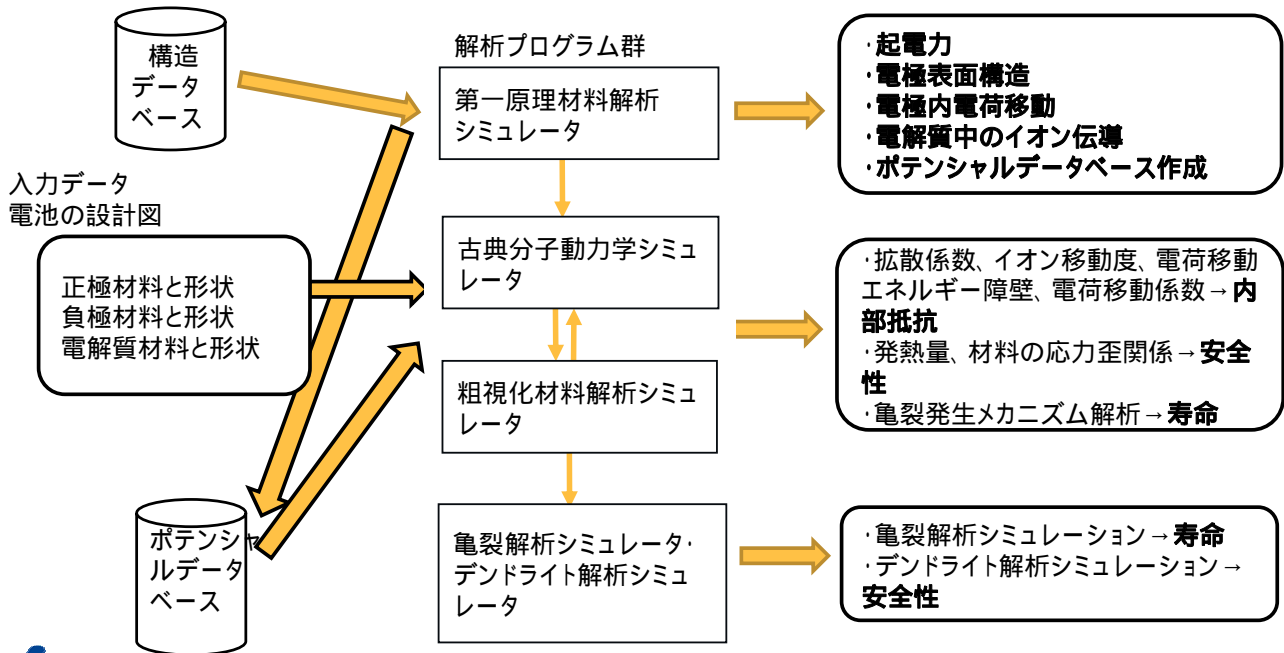


図. システムの概要

2010 アドバンスソフト株式会社

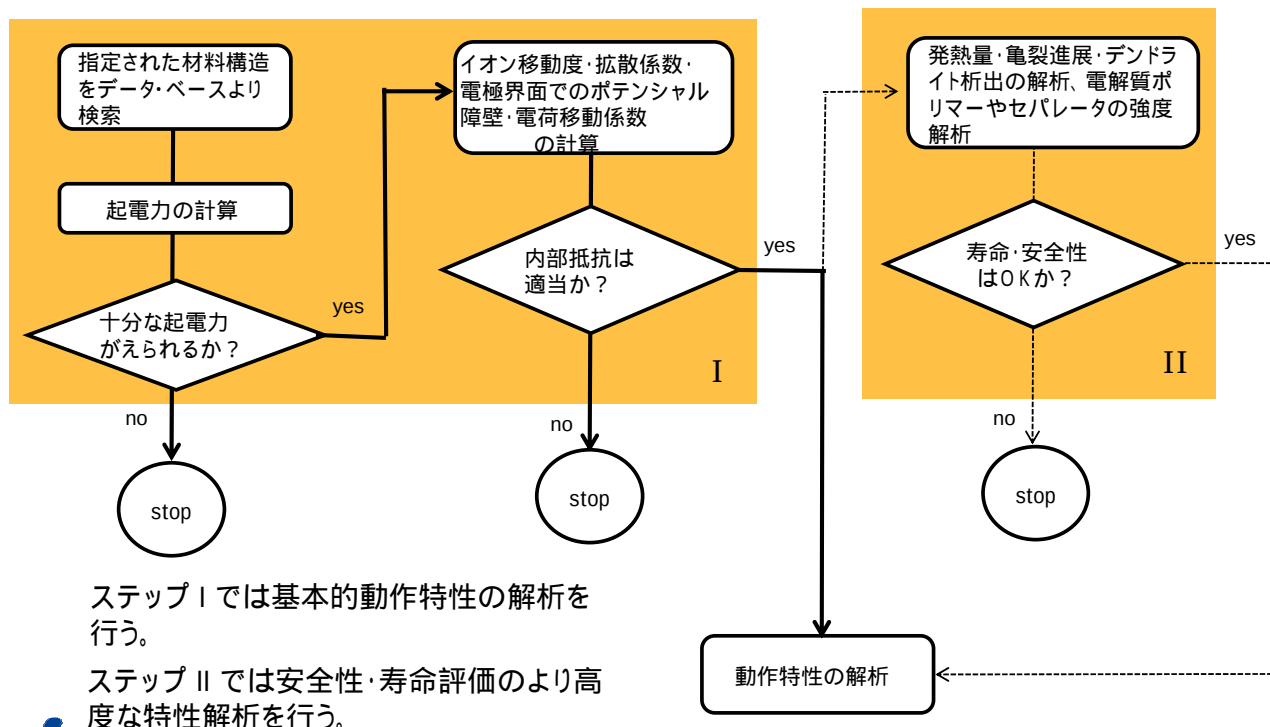
3. 開発項目

- 3.1 第一原理シミュレータによる電極の物性定数の計算手法の確立
起電力、充放電による結晶歪、イオンの拡散定数の計算ツールの開発
- 3.2 古典分子動力学・粗視化動力学による電解質中イオンの拡散・移動度解析、
発熱量の解析ツールの開発
- 3.3 電解質中における金属イオンが針状やフィラメント状に析出し、ショートする過程の
解析を可能とするデンドライト解析シミュレーションプログラムの作成
- 3.4 マクロ構造解析 とモンテカルロ法を結合した電極材料の充電放電の繰り返しによ
る亀裂の生成と成長の解析を可能とする亀裂解析シミュレーションプログラムの
作成
- 3.5 材料データ・ベース作成
リチウム電池材料の構造・組成を網羅したデータ・ベースの作成
- 3.6 ポテンシャルデータベース作成
リチウム電池材料に特化したポテンシャルデータベースの作成



2010 アドバンスソフト株式会社

4. 解析のフロー



2010 アドバンスソフト株式会社

5 - 1 . 起電力

- ・Liは負極より正極に存在する方がエネルギー的に安定であるため、充電後のオフ状態では負極のLiが正イオンとなって電解質に溶け込み、正極に戻ろうとする。
- ・電解質中の静電ポテンシャルの増加と化学エネルギーの差が等しくなった濃度で釣り合いの状態が実現される。
- ・起電力Vは、Li欠損のある正極の全エネルギーと負極のLiの全エネルギーの和から、Li濃度が増加した正極の全エネルギーの差

$$V(x) = \frac{\langle E_T(\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2) \rangle + \Delta x E_T(\text{Li}) - \langle E_T(\text{Li}_{1-x+\Delta x}\text{CoO}_2) \rangle}{e\Delta x}$$

E_T は全エネルギー、 x は正極におけるLiの欠損比、また、 $\langle \dots \rangle$ はLi欠損比 x を持つ種々の構造に関する統計平均を表す。

エネルギーの計算: 密度汎関数理論 に基づいた第一原理計算

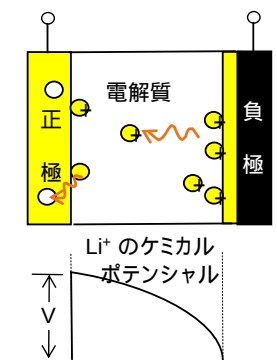


図1. Li電池のオフ時の起電力



2010 アドバンスソフト株式会社

5 - 2 . 負極の表面構造

充電時電極表面に到達したLiは電極内部に拡散していく同時に、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。グラファイト負極中のLiの構造はグラファイト・インタカレーションの問題として、古くから研究がなされているが、SEIの構造・特性についてはほとんどわかっていない。そこで、SEIの形成プロセスを有限温度における第一原理分子動力学でシミュレートする。SEIは充電時においては充電時間を決定する一因で、また放電時において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。

第一原理分子動力学

熱浴

電界層

負極皮膜

グラフェン層

グラファイト負極の構造を示す模式図

本計算は多大の計算時間*を要するため、結果を材料データベースに登録することで対応する。

*)地球シミュレータで数ヶ月

2010 アドバンスソフト株式会社



5 - 3 . 材料パラメータ

i) リチウムの拡散定数(層内、層間)

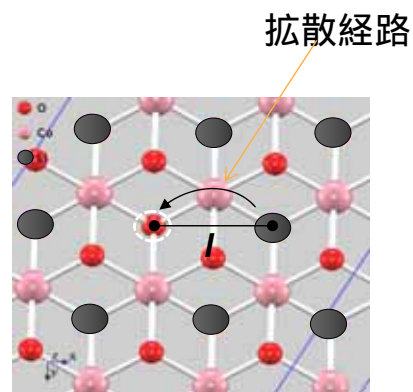
拡散定数 D は以下の式で求められる。

$$D = l^2 / \tau$$

ここで、 l はイオンがホップする距離(右図)、 τ はホッピングの起きる平均時間であり、次の式であらわされる。

$$1/\tau = \nu \exp(-\Delta E/k_B T)$$

ここで ν はリチウム原子の格子振動数、 ΔE は拡散経路に沿った障壁エネルギーで、NEB 法により求めることができる。



ii) 応力解析

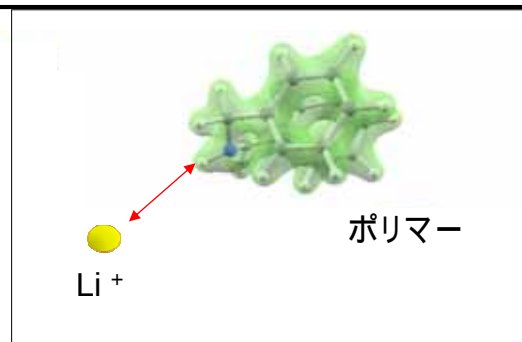
充放電に伴い電極中のLi濃度は大幅(~ 50%) に変動する。濃度変化に伴い発生する応力を第一原理でもとめる。得られた値は電極劣化シミュレーションの入力パラメータとしてデータベースに登録する。



2010 アドバンスソフト株式会社

iii) 粗視化ポテンシャル

ポリマーを剛体とみなし、第一原理計算より剛体とLiイオンの相互作用ポテンシャルをもとめ、データベースに登録。剛体は併進・回転の自由度を持ち、Liイオンのポリマー貫通も可能である。また、自由に運動可能な主鎖、側鎖が存在する場合には、各パーツに分解して、それぞれが蝶番で繋がれているモデルにより、ポテンシャルパラメタの軽減を図る。



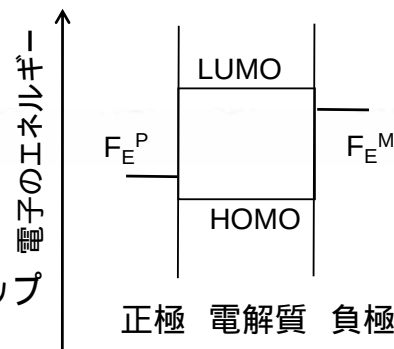
iv) 電極・電解質接合解析

F_E^P, F_E^M を正極、負極のフェルミ・エネルギーとして

$$\Delta F_E^P = \Delta F_E^P - \text{HOMO} > 0$$

$$\Delta F_E^M = \Delta F_E^M - \text{LUMO} < 0$$

上記不等式を満足しない電極、電解質材料は第1ステップで不採用



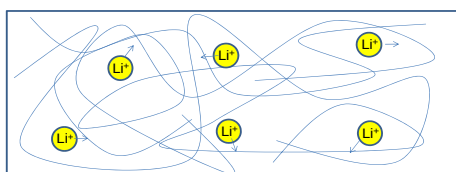
2010 アドバンスソフト株式会社

5 - 4 . 内部抵抗

電解質中のLiイオン移動抵抗(オーム抵抗)と発熱量の解析

拡散律速の場合

Liイオンの拡散シミュレーション



- ・電解質とLi+イオン若しくは電解質ポリマーと電解液とLi+イオンから成る系に対して、動力学計算を実施
- ・Li+イオンの**拡散係数**を求める。

電場印加時(充放電時)のLiイオンの移動度解析シミュレーション



- ・電解質とLi+イオン、若しくは、電解質ポリマーとLi+イオンから成る系に対して、電界のもとでの動力学計算を実施
- ・高Li+イオン濃度でEinstein式が成り立つかどうかを解析
- ・**イオン移動度と発熱量**を見積もる

分子動力学計算

速度ベレル法

$$r_i(t + \Delta t) = r_i(t) + \Delta t v_i(t) + \frac{1}{2} \Delta t^2 a_i(t)$$

$$v_i\left(t + \frac{1}{2} \Delta t\right) = v_i(t) + \frac{1}{2} \Delta t a_i(t)$$

$$v_i(t + \Delta t) = v_i\left(t + \frac{1}{2} \Delta t\right) + \frac{1}{2} \Delta t a_i(t + \Delta t)$$

拡散係数の算出

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

イオン移動度の算出

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

発熱量の算出

$$\Delta Q = \frac{1}{2} N k_B \sum (T_{\text{system}, i} - T_{\text{target}})$$

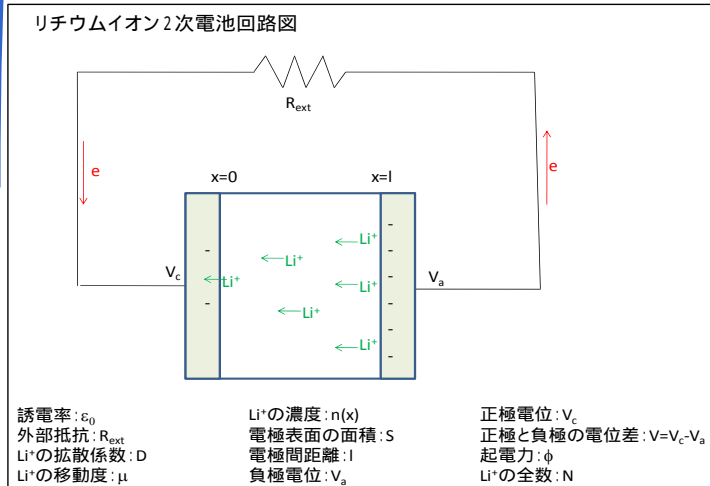
$$\left(\frac{v_{\text{new}}}{v_{\text{old}}} \right)^2 = \frac{T_{\text{target}}}{T_{\text{system}}}$$



2010 アドバンスソフト株式会社

電解質中のLiイオン移動抵抗(オーム抵抗)の解析

拡散係数とイオン移動度と内部抵抗の関係



Li+の濃度分布

$$n(x) = \frac{N}{S \int_0^l \exp\left(\frac{\mu V}{lD} a\right) da} \exp\left(\frac{\mu V}{lD} x\right) - \frac{l}{e\mu V} \frac{dI}{dS}$$

$n(0)=0$ を仮定

濃度分布

$$n(x) \approx \frac{\epsilon_0 V}{el \int_0^l \exp\left(\frac{\mu V}{lD} a\right) da} \left[\exp\left(\frac{\mu V}{lD} x\right) - 1 \right]$$

電流密度

$$J = -\frac{dI}{dS} \approx -\frac{\epsilon_0 \mu V^2}{l^2 \int_0^l \exp\left(\frac{\mu V}{lD} a\right) da}$$

放電平衡後の電流密度 = 拡散電流 + ドリフト電流

$$J = -eD \frac{\partial n}{\partial x} + en\mu \frac{V}{l} = -\frac{dI}{dS}$$

内部抵抗

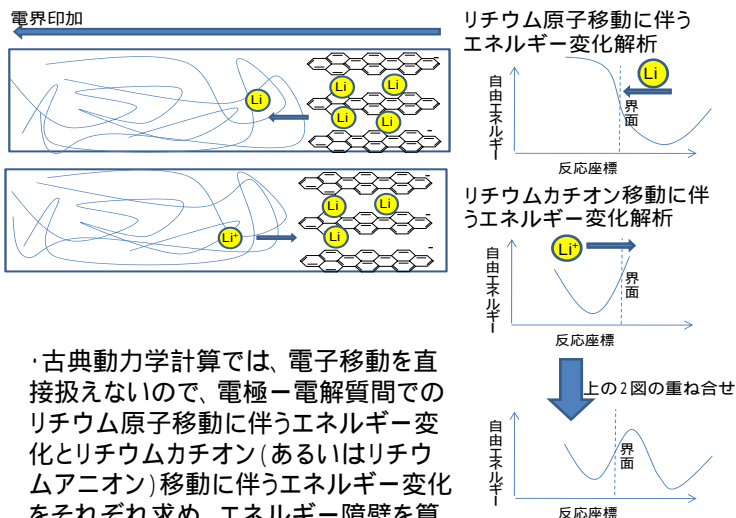
$$R_{int} = \frac{\phi - V}{|I|} = \frac{\phi - R_{ext} SJ}{SJ}$$



2010 アドバンスソフト株式会社

電極界面での内部抵抗の算出

電荷移動律速の場合



- ・古典動力学計算では、電子移動を直接扱えないので、電極-電解質間でのリチウム原子移動に伴うエネルギー変化とリチウムカチオン(あるいはリチウムアニオン)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し、反応速度を求める。
- ・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。

電極界面での電荷移動の電流密度 (バトラー式)

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

$$J_0 = F [Li^+] S^{-1} \frac{kT}{h} \frac{RT}{P} \exp\left(\frac{-\Delta G_{Li^+ \rightarrow Li}}{RT}\right)$$

$$= F [Li] S^{-1} \frac{kT}{h} \frac{RT}{P} \exp\left(\frac{-\Delta G_{Li \rightarrow Li^+}}{RT}\right)$$

β は電荷移動係数、 F はファラデー定数、 ΔE は過電圧、 $\Delta G_{Li^+ \rightarrow Li}$ 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



2010 アドバンスソフト株式会社

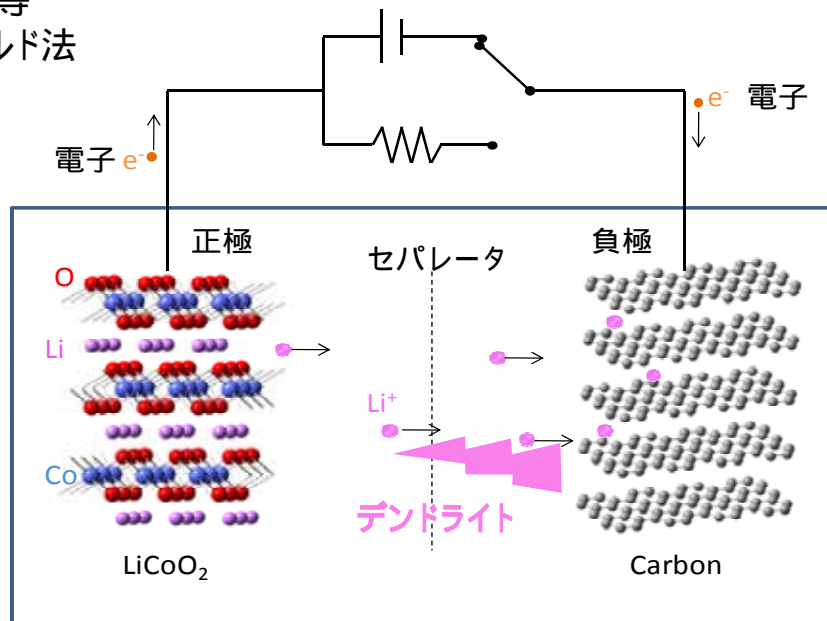
5 - 5 . 安全性

発火の原因であるデンドライト成長の解析

デンドライト成長シミュレーターの考えられる手法

- ・モンテカルロ法等
- ・フェーズフィールド法

↓
安全性の評価

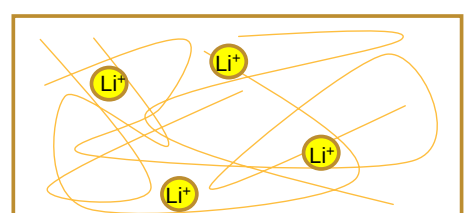
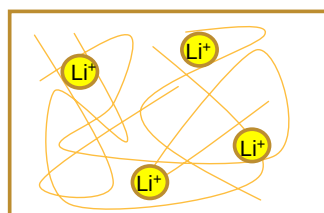
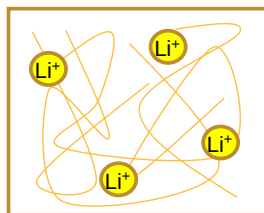


2010 アドバンスソフト株式会社

5 - 6 . 寿命評価: 電解質の劣化

電解質やセパレータの劣化

一軸伸長計算による応力歪解析



応力歪解析により、機械的強度を計算し、短絡の可能性を解析する。

- ・方法1: 等方的圧力に外圧に対応する圧力テンソルを与え、ユニットセルを変形させ、一軸伸長計算を行う。
- ・方法2: ユニットセルを変形させると同時に、全粒子の座標をアフィン変形させ、一軸伸長計算を行う。



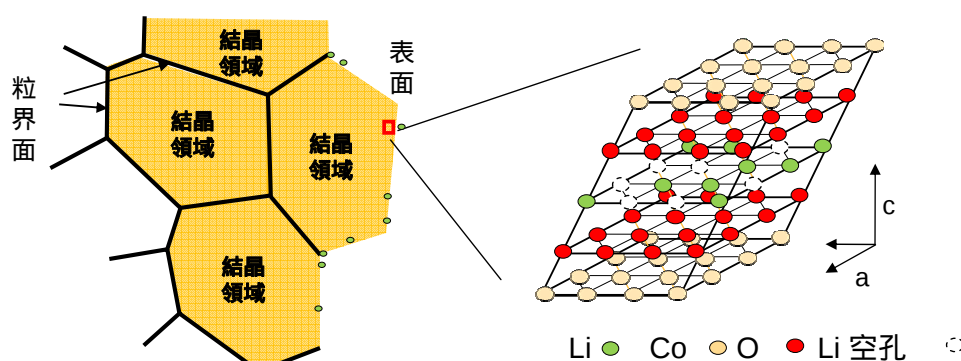
2010 アドバンスソフト株式会社

正極の劣化

正極材料では、充放電に伴う金属イオンの出入りにより内部応力が発生する。この繰り返しによる材料劣化の評価を以下の手順で行う。

バルクの応力：右図に示した結晶骨格において、内部応力とLi 濃度 x との関係を第一原理計算で求める。

粒界面の構造：隣り合う粒塊の2つの c 軸(層に垂直軸)のなす角をパラメタとして安定な構造を第一原理計算により探索する。



2010 アドバンスソフト株式会社

粒界面の弾性的性質：構造モデルに基づき、界面近傍での歪に対する応力を第一原理計算により計算する。

第一原理計算結果を用いて相互作用ポテンシャルをパラメトライズし、長時間分子動力学計算を行い亀裂の発生メカニズムを解析する。

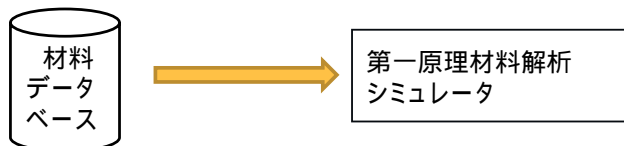
結晶領域を異方性を持つ弾性体としてモデル化し、で得られた亀裂の芽を取り入れた亀裂の成長のシミュレーションを行う。困難な課題であり、リスクもあるが、弾性体に特異点を仮定して、亀裂の成長をシミュレートする方法はいくつか提案されている。適切なアルゴリズムの採用とその改良により、本課題を遂行する。



2010 アドバンスソフト株式会社

5 - 7 . 材料データベース

- ・Liを含む結晶構造を全て網羅
- ・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



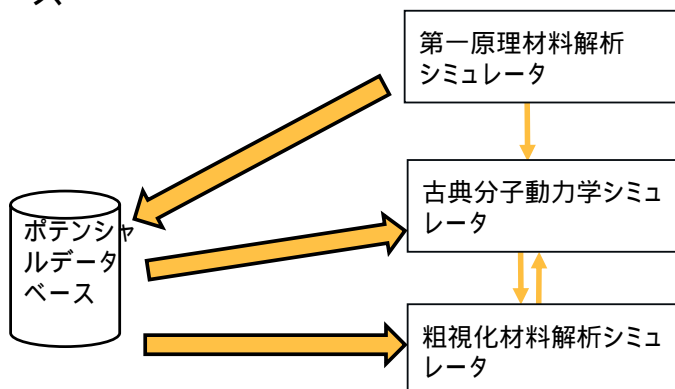
データベースから初期構造を構築し、シミュレーションをスタートする。



2010 アドバンスソフト株式会社

5 - 8 . 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
- ・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ー内の相互作用ポテンシャルのデータベース
- ・電解質と電極間の相互作用ポテンシャルのデータベース
- ・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データベース



2010 アドバンスソフト株式会社

6. まとめ

➤ システム構成

➤ データベース

構造データベース、ポテンシャルデータベース

➤ 解析プログラム群

第一原理材料解析シミュレータ、古典分子動力学シミュレータ、粗視化材料解析シミュレータ、亀裂解析シミュレータ、デンドライト解析シミュレータ

➤ 解析項目

➤ 起電力

➤ 電極表面構造

➤ 材料パラメータ

➤ 内部抵抗

➤ 安全性

➤ 寿命



2010 アドバンスソフト株式会社