



アドバンスソフト技術セミナー 二次電池CADシステム

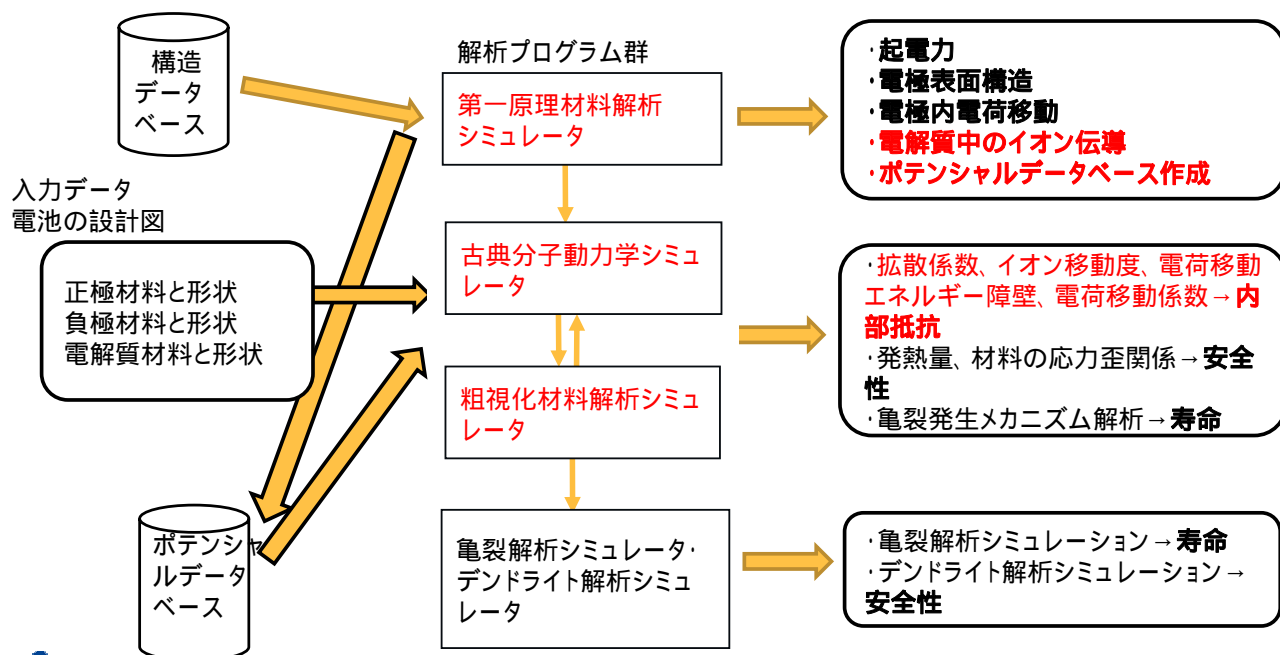
ナノシミュレーションによる内部抵抗解析

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

4.

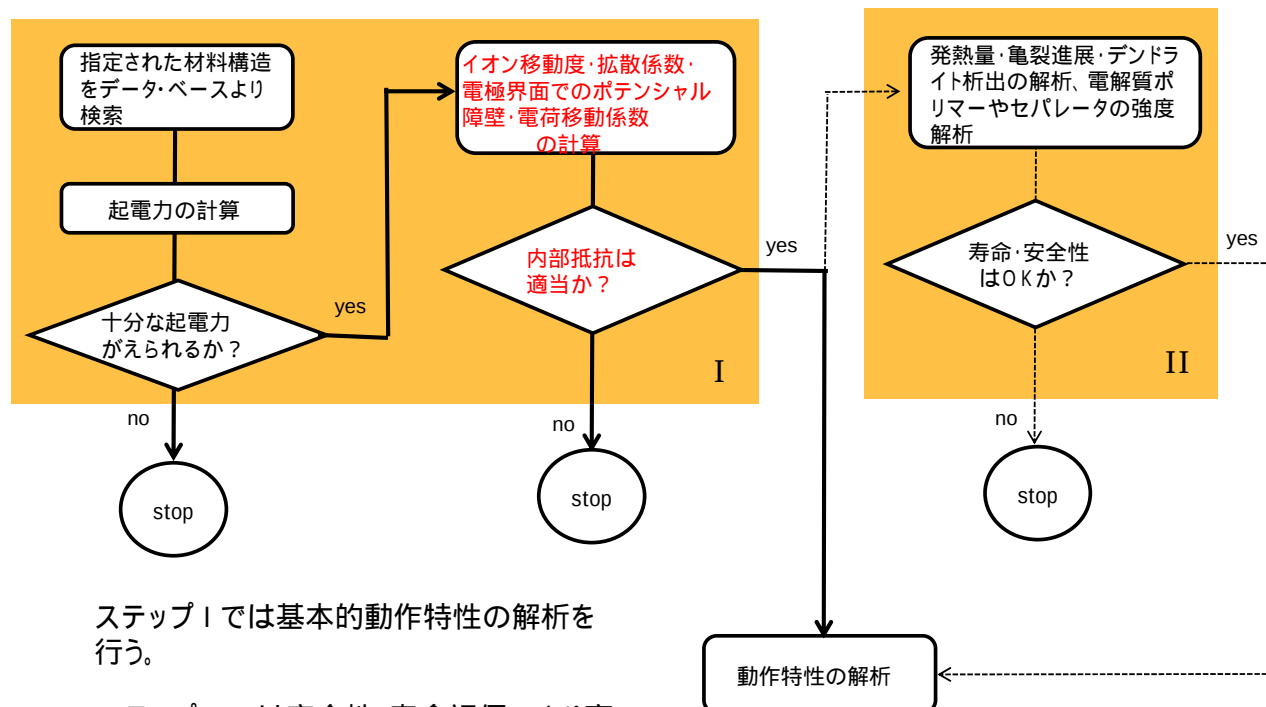
1. 開発システムにおける内部抵抗評価の位置づけ

開発システムでは、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。



図・システムの概要

1. 開発システムにおける内部抵抗評価の位置づけ



2010 アドバンスソフト株式会社

2. 内部抵抗の原因と解析ターゲット

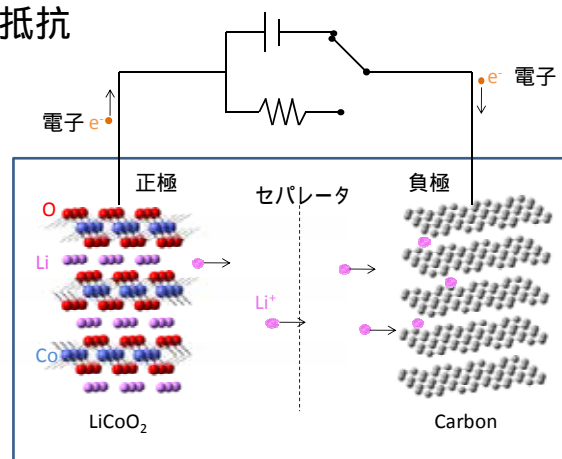
内部抵抗の主な原因

- 電解質中をイオンが電荷を運ぶためのオーム抵抗
- 正極と負極での電荷移動反応の反応抵抗

↓

解析のターゲット

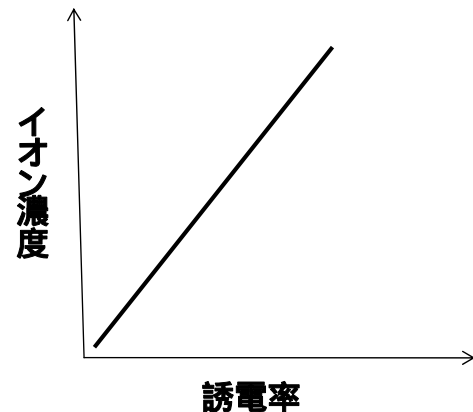
- 電解質の誘電率の解析
- イオン拡散係数
- 電解質の粘性の解析
- イオン移動度の解析
- 電極界面での電荷移動反応の解析



2010 アドバンスソフト株式会社

3. 電解質の誘電率の解析: 背景

- 誘電率の高い電解質
 - イオン濃度が高い
 - イオン伝導度が高い
(イオン伝導度 = 解離イオン数 × イオン移動度)
 - 内部抵抗が小さい



- 電解質の構成分子に対する、双極子モーメントと分極率と分子体積から、電解質の誘電率を予測。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。



2010 アドバンスソフト株式会社⁵

3. 電解質の誘電率の解析: 理論

- 電子分極だけで双極子がない場合: Clausius-Mossottiの理論

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} V_m = \frac{N_A \alpha}{3 \varepsilon_0}$$

- 誘電率が小さい場合: Debyeの理論

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} V_m = \frac{N_A}{3 \varepsilon_0} \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3 k_B T} \right)$$

- 誘電率が大きく水素結合がない場合: Onsagerの理論

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} V_m = \frac{N_A \alpha}{3 \varepsilon_0} \quad \frac{(\varepsilon - n^2)(2\varepsilon + n^2)}{\varepsilon(n^2 + 2)^2} V_m = \frac{N_A \mu^2}{9 \varepsilon_0 k_B T}$$

- 水素結合が顕著な場合: KirkWoodの理論

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} V_m = \frac{N_A \alpha}{3 \varepsilon_0} \quad \frac{(\varepsilon - n^2)(2\varepsilon + n^2)}{\varepsilon(n^2 + 2)^2} V_m = \frac{N_A \mu^2}{9 \varepsilon_0 k_B T} (1 + z \langle \cos(\gamma) \rangle)$$



2010 アドバンスソフト株式会社⁶

3. 電解質の誘電率の解析: 解析例

➤ 水溶媒の誘電率計算方法

- 量子化学計算
- 理論レベル: B3LYP
- 基底関数: aug-cc-pvqz
- 分子体積の定義: 電子密度が0.001electrons/bohr³の面を求め、その内側部分の体積として定義
- 誘電率はKirkwood理論により算出

➤ 水溶媒の計算結果(括弧内は実験値)

- 双極子モーメント: 1.85 Debye (1.85 Debye)
- 分極率: 1.45 × 10⁻³⁶ (1.48 × 10⁻³⁶)
- 分子体積: 17.3 cm³/mol (18.0 cm³/mol)
- 比誘電率: 69.1 (78.0)
- Debye理論やOnsager理論では、実験値と合わない。 動力学計算の必要性を示唆
- 分子体積の算出方法に課題あり。 動力学計算の必要性を示唆



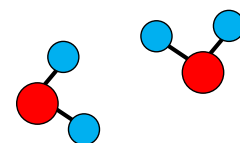
2010 アドバンスソフト株式会社

3. 電解質の誘電率の解析: 配向分極の解析

➤ 電場を印加した状態での分子動力学計算・粗視化動力学計算を行い、配向分極を解析する。

分子動力学計算: ニュートンの運動式に基づく原子の動きをシミュレートする。

$$\frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \frac{\mathbf{F}_i}{m_i}$$



原子間ポテンシャルからエネルギーやフォースを計算

速度ベルレ法

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \Delta t \mathbf{v}_i(t) + \frac{1}{2} \Delta t^2 \frac{\mathbf{F}_i}{m_i}(t)$$

$$\mathbf{v}_i\left(t + \frac{1}{2} \Delta t\right) = \mathbf{v}_i(t) + \frac{1}{2} \Delta t \frac{\mathbf{F}_i}{m_i}(t)$$

$$\mathbf{v}_i(t + \Delta t) = \mathbf{v}_i\left(t + \frac{1}{2} \Delta t\right) + \frac{1}{2} \Delta t \frac{\mathbf{F}_i}{m_i}(t + \Delta t)$$

温度スケールリング

$$T = \frac{1}{(3N - N_c)k_B} \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} \quad \left(\frac{v_{new}}{v_{old}} \right)^2 = \frac{T_{target}}{T_{system}}$$

電場を印加した分子動力学計算を行い、電場方向の平均双極子モーメント μ_{AV} を求め、配向分極の寄与を解析



2010 アドバンスソフト株式会社

3. 電解質の誘電率の解析: 分子体積の解析

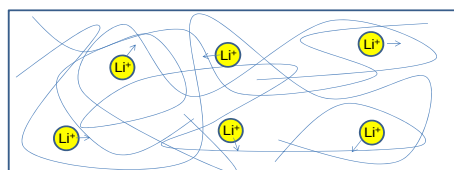
- 分子動力学計算・粗視化動力学計算を行い、分子体積を解析
- 第一原理計算・量子化学計算で求めた分極率
- 分子動力学計算・粗視化動力学計算で求めた平均双極子モーメント
- 分子動力学計算・粗視化動力学計算で求めた分子体積
- 誘電率の解析



2010 アドバンスソフト株式会社⁹

4. 拡散係数の解析

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。

拡散係数の算出

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

Einstein式より、イオン移動度の粗い評価も可能

$$\mu \approx \frac{eD}{k_B T}$$

ただし、Liイオン電池でのLiイオン濃度は高く、Einstein式は成り立たないとされている。



2010 アドバンスソフト株式会社

5. 電解質の粘性率の解析

- 粘度の高い電解質 → 内部抵抗が大きい。
- 分子動力学計算や粗視化動力学計算による粘度の評価

$$\text{圧力テンソル } P = \frac{1}{V} \left(\sum_{i=0}^1 \frac{p_i^2}{m_i} + \sum_{i=0}^{N-1} \sum_{j>i}^N r_{ij} f_{ij} \right)$$

$$\text{粘性率と圧力テンソルの関係 } \eta = \frac{V}{k_B T} \int_0^\infty dt \langle P_{xy}(t) P_{xy}(0) \rangle$$

- 拡散係数はおおむね溶媒の粘度に逆比例。これは分子の移動に対する摩擦力が、溶媒の粘度に比例するものとして解釈できる。

$$\text{粘度と拡散係数の関係 } 6\pi r \eta \approx \frac{RT}{DN_A}$$

- イオン液体では、粘性が大きくなると拡散現象は複雑化するとされる。

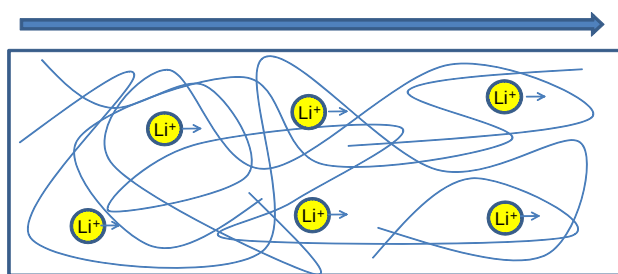


2010 アドバンスソフト株式会社¹¹

6. Liイオン移動度の解析

電場印加時(充放電時)のLiイオンの移動度解析ミュレーション

電界



- ・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

イオン移動度の算出

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

定温シミュレーションでの温度スケールング

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

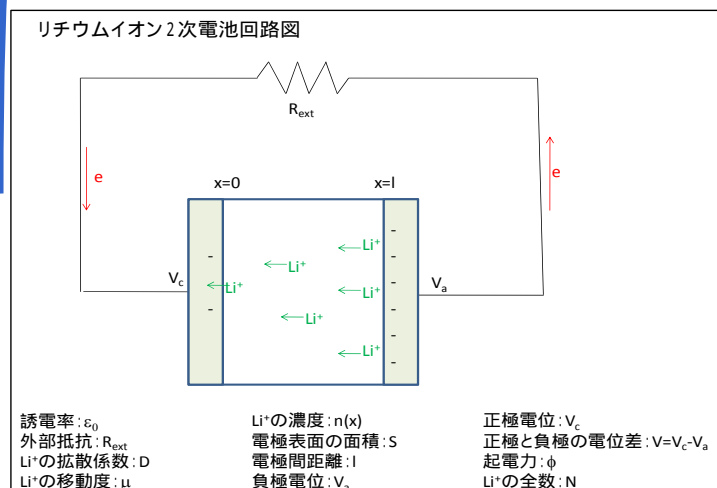
発熱量の算出

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



2010 アドバンスソフト株式会社

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

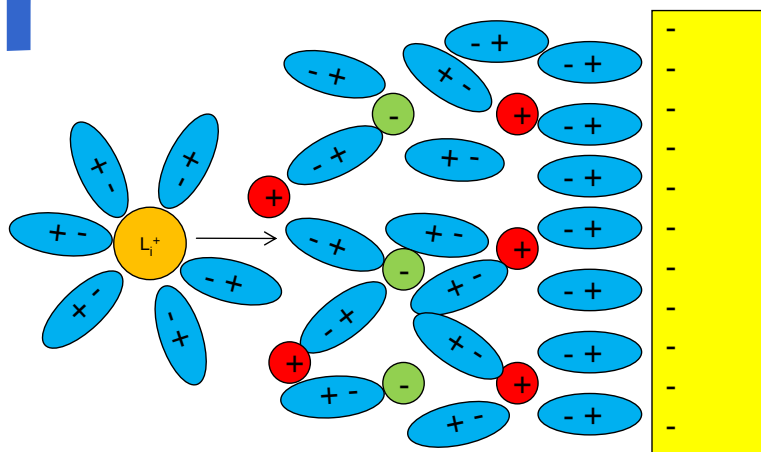
$$R_{int} = \frac{\phi - V}{|I|} = \frac{\phi - R_{ext} SJ}{SJ}$$



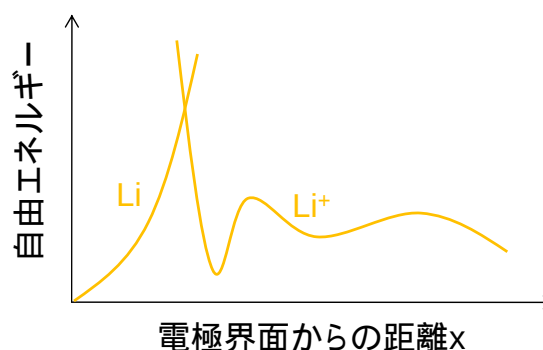
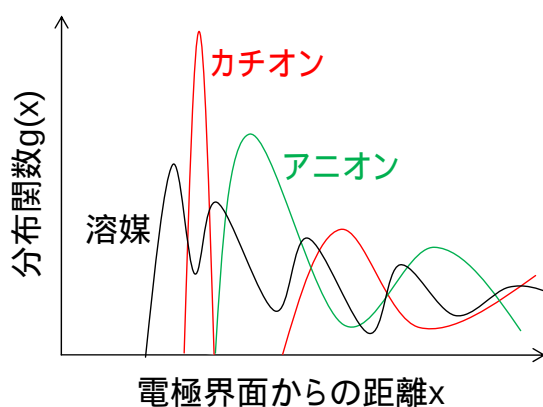
2010 アドバンスソフト株式会社

7. 界面での電荷移動反応の解析: 模式図

■ 電極界面の模式図



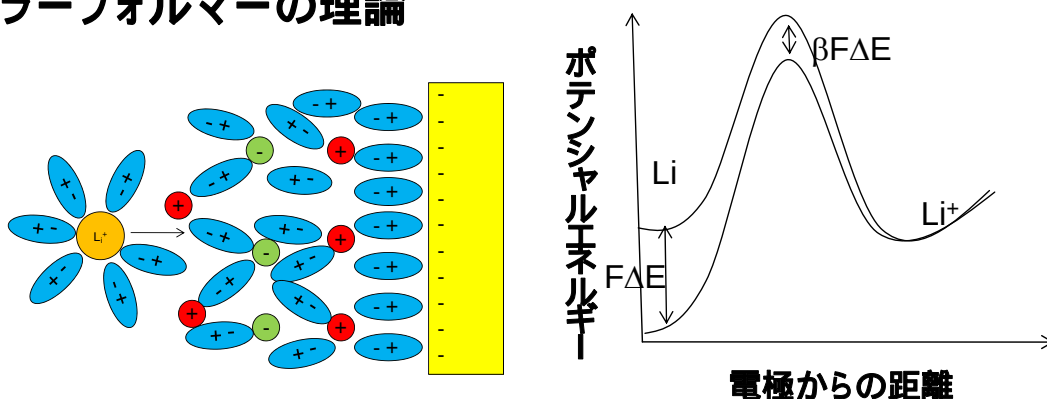
実際のところよくわかっていない。



2010 アドバンスソフト株式会社

7. 界面での電荷移動反応の解析: 現象論的理論

▶ バトラーフォルマーの理論



電極界面での電荷移動の電流密度

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

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

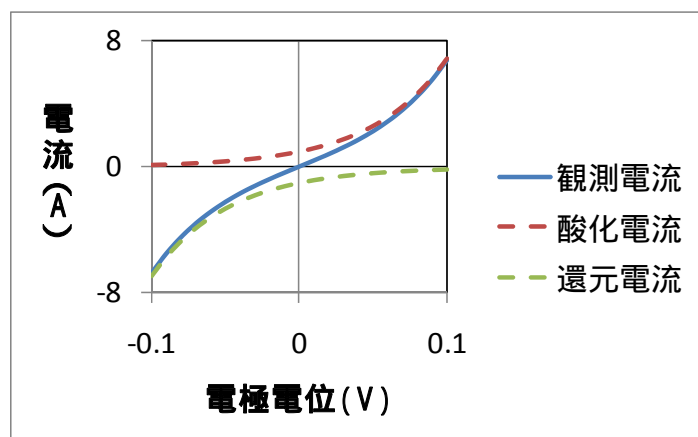
$$= F [Li] S^{-1} \frac{kT}{h} \frac{RT}{P} \exp \left(\frac{-\Delta G_{Li \rightarrow Li^+}}{RT} \right)$$

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

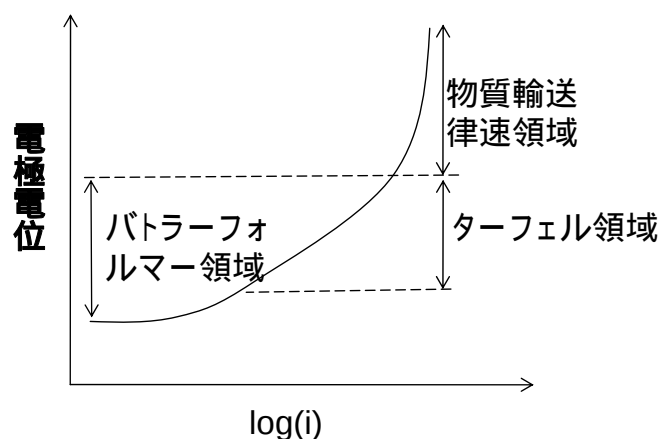


2010 アドバンスソフト株式会社¹⁵

7. 界面での電荷移動反応の解析: 現象論的理論



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

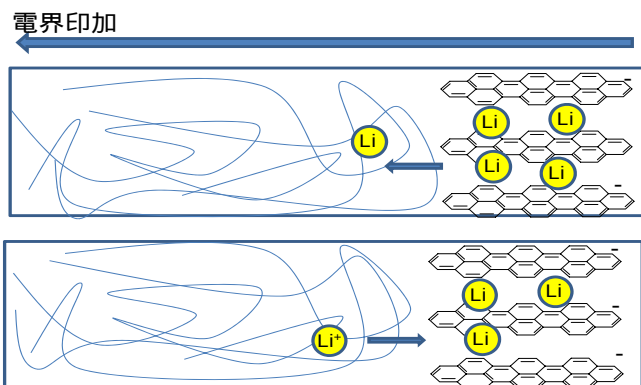


- ▶ バトラーフォルマーの理論の問題点 → 現象論的理論であり、現象を説明できても材料の予測には利用し難い。電荷移動係数 β が未知。ポテンシャル障壁 ΔG が未知。



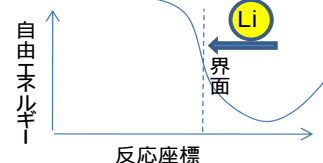
2010 アドバンスソフト株式会社¹⁶

7. 界面での電荷移動反応の解析: 解析方法

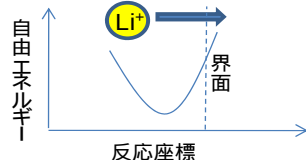


・古典動力学計算では、電子移動を直接扱えないので、電極－電解質間でのリチウム原子移動に伴うエネルギー変化とリチウムカチオン移動に伴うエネルギー変化をそれぞれ求め、エネルギー障壁を算出し、反応速度を求める。
・印加する電場を変化させた計算を行い、電荷移動係数を解析する。

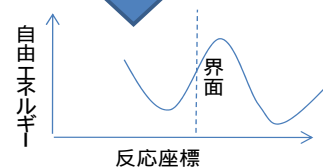
リチウム原子移動に伴うエネルギー変化解析



リチウムカチオン移動に伴うエネルギー変化解析

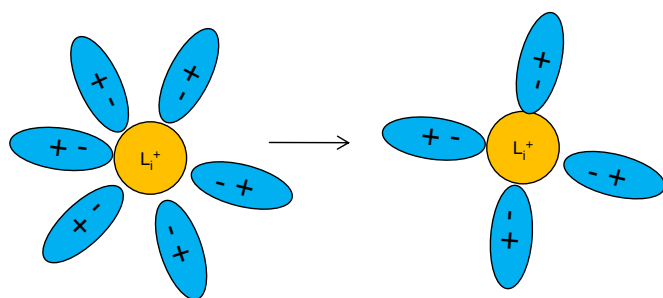


上の2図の重ね合せ

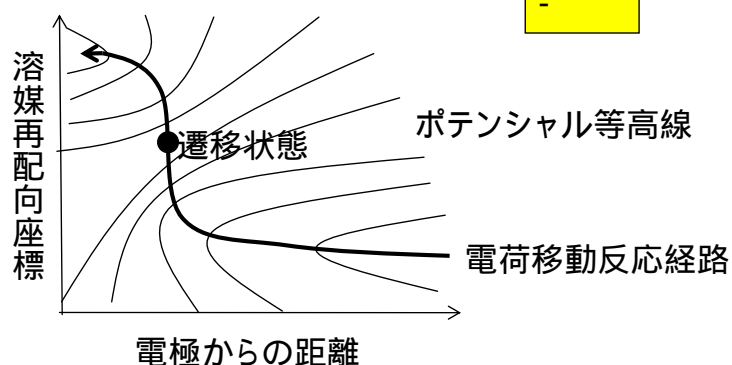


2010 アドバンスソフト株式会社

7. 界面での電荷移動反応の解析: 溶媒再配向



マーカス理論にならって、溶媒再配向座標を導入することにより、溶媒(電解質)の再配向エネルギーが電荷移動反応速度に与える影響を解析。



2010 アドバンスソフト株式会社

まとめ

➤ 内部抵抗の解析

- 電解質の誘電率解析
- イオンの拡散係数
- 電解質の粘度解析
- イオン移動度の解析
- 電荷移動反応の解析



- 内部抵抗を予測



- 最適な材料を決定

