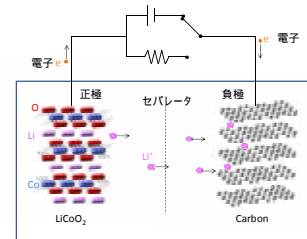


アドバンスソフト技術セミナー 二次電池CADシステム

2010
2/18

セミナー資料



開催案内

- | | |
|--------|-----------------------------------|
| 1. 日 時 | 2010 年 2 月 18 日 (木) 13:30 ~ 16:30 |
| 2. 会 場 | トスラブ山王 (山王健保会館 2F) A+B 会議室 |
| 3. テーマ | 二次電池 CAD システムの紹介 |
| 4. 定 員 | 80 名 |
| 5. 参加費 | 無料 |

プログラム

- | | |
|---------------|---|
| 13:30 ~ 14:00 | 「2 次電池 CAD システムの開発構想」
アドバンスソフト株式会社 代表取締役社長 小池 秀耀 |
| 14:00 ~ 14:40 | 「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 |
| 14:40 ~ 15:00 | 休憩 |
| 15:00 ~ 15:40 | 「第一原理計算による LiFePO₄ の物性」
アドバンスソフト株式会社 取締役 技術第 2 部 部長 宇田 毅 |
| 15:40 ~ 16:10 | 「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 |
| 16:10 ~ 16:30 | 質疑応答 |

お問い合わせ：

アドバンスソフト株式会社 営業担当

Tel: 03-5570-1689 E-mail: office@advancesoft.jp URL: <http://www.advancesoft.jp>

2次電池CADシステムの開発構想

2010年2月18日
アドバンスソフト株式会社

構想の背景と主旨

・ 提案の背景

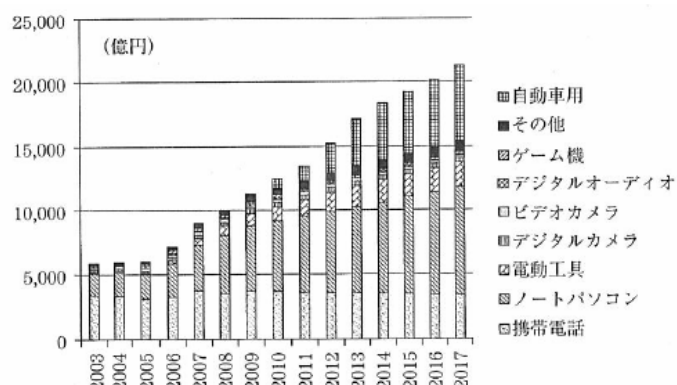
クリーンエネルギーであるリチウム電池などの2次電池は自動車、電機をはじめとした全産業の基幹技術として、熾烈な研究開発競争が行われている。

この研究開発を飛躍的に加速し、効率化、高度化する技術としてコンピュータを用いたシミュレーションを中心としたCADシステムの開発が期待されている。実際、半導体LSIではCADシステムが大成功をおさめ、LSIの急速な発展の大きな原動力となっている。

しかしながら、現時点では実用的な2次電池CADシステムは存在しない。わが国は2次電池CADシステムに必要なシミュレーション技術については多くの蓄積があり欧米に引けをとらない。わが国の技術を結集し、世界に先駆け2次電池CADシステムを開発することは、わが国が2次電池産業分野で世界をリードする大きな原動力となると考えられる。

リチウムイオン電池の市場の特徴

- 市場が急速に拡大している。2017年には現在の約2倍 2兆円を超える規模となる。



- 寡占化が進んでいない。 トップの三洋電機でも20%程度。 原因
 - ・ 産業が成長期にある
 - ・ 技術バリエーションの多さ、異なる技術でも性能・価格面での差別化が困難

CADを用いた効率的な研究開発が必要不可欠

- CADシステムの市場規模
古い資料ではLSIでは生産額の2.8%がCADシステムに投入されている。
生産額の1%として100 - 200億円の市場規模がある。

3

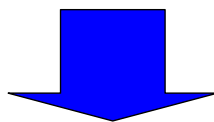
2次電池の研究開発

試行錯誤から科学に基づく研究開発, 設計

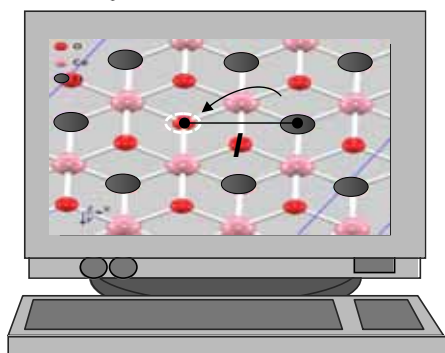


経験と感に基づく
じゅうたん爆撃的
探索

CADシステム



シミュレーション
に基づく効率的2次
電池開発



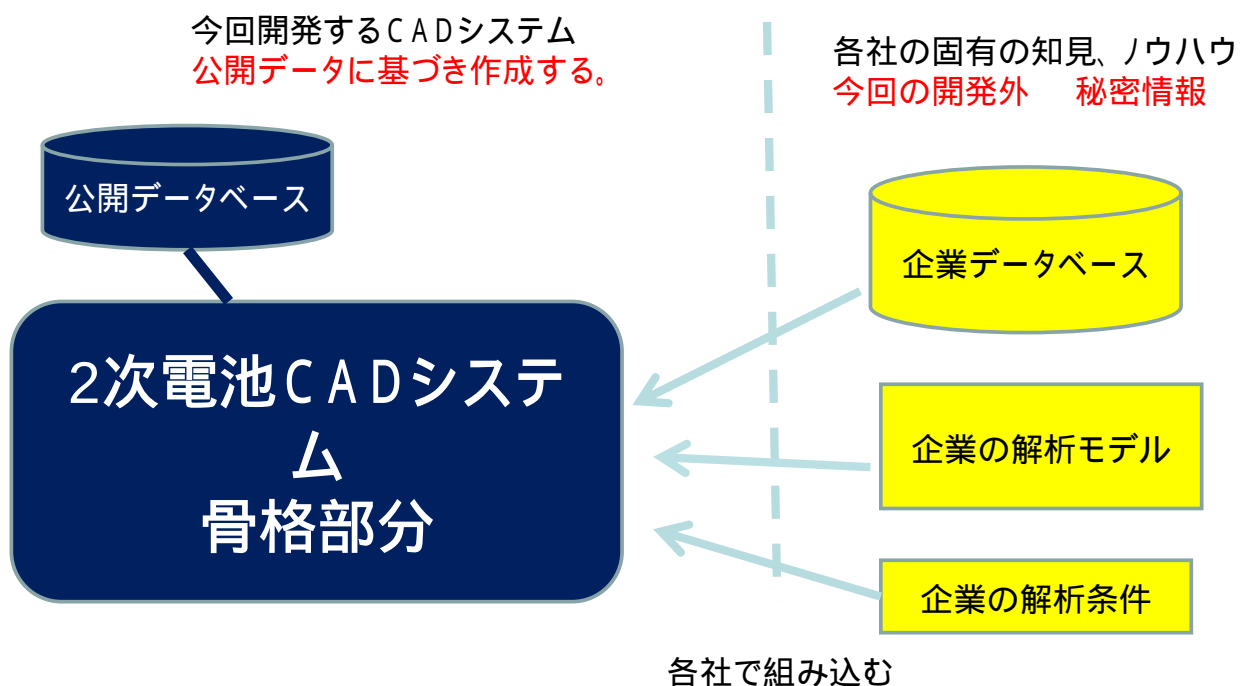
4

2次電池CADシステムの構想

- 2次電池の開発は、材料、形状などさまざまな技術開発の余地がある。
- 効率的な研究開発が技術競争の鍵を握っている。
- このような状況は20 - 30年前の半導体LSI開発の状況に類似している。
- 半導体LSI研開発ではCADシステムが必須のツールとして活用されてきた。
- 半導体LSI開発を参考に2次電池CADシステムの開発を構想する。

5

2次電池CADシステムの構想



6

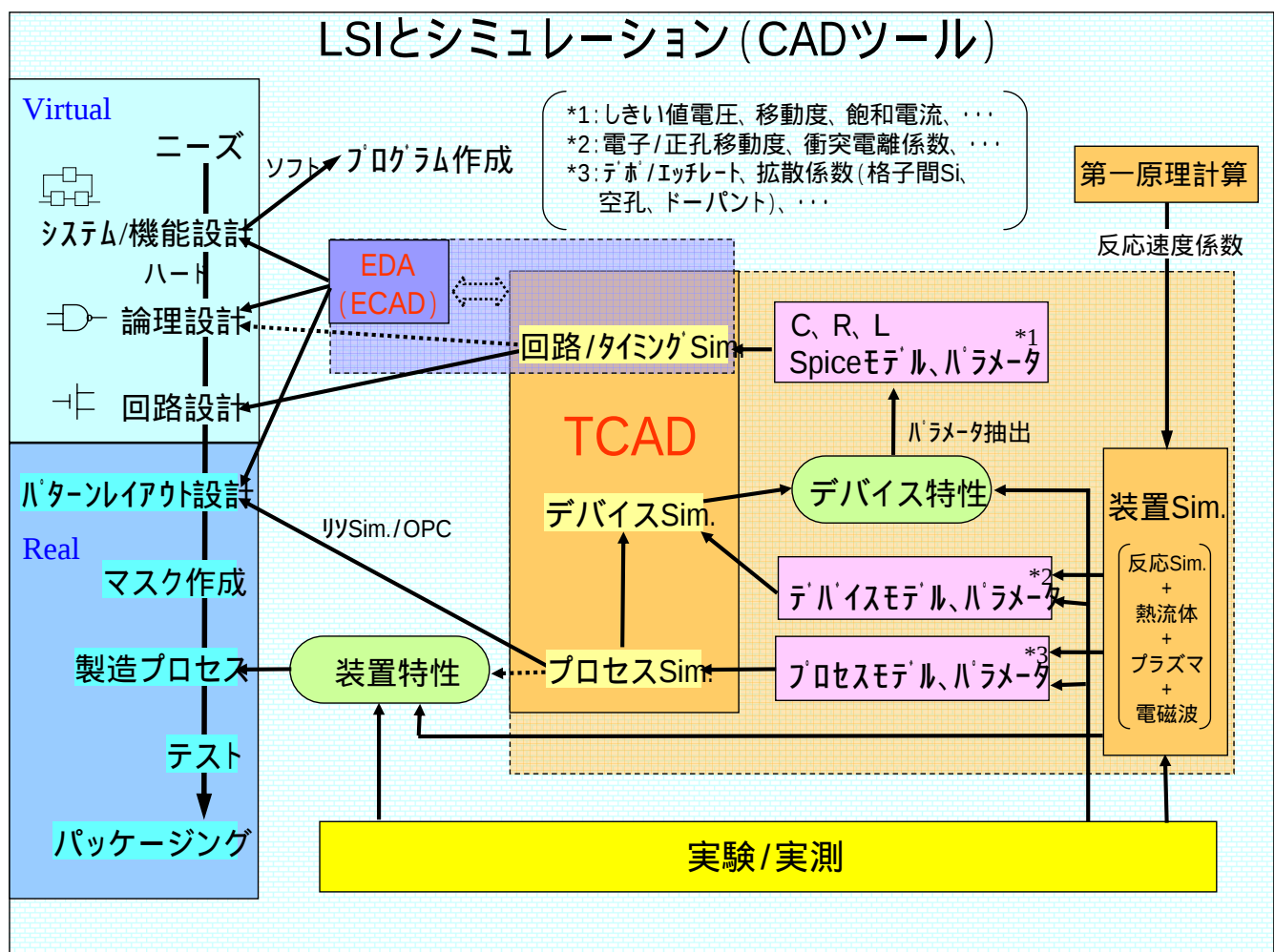
LSI設計用CAD TCAD

TCAD(Technology CAD)は、半導体のLSIの製造プロセスを物理モデルに基づきシミュレーションするプロセスシミュレータと作成されたLSIのトランジスタの電流－電圧特性をシミュレーションするデバイスシミュレータから構成される。LSIのCADシステムはTCADのほかに論理シミュレータ、レイアウトなどのEDAと回路シミュレータがあるが、2次電池CADシステムはTCADに対応するものである。

TCADは1970年代半ばにスタンフォード大学のダットン教授らが開発した最初のプロセスシミュレータSUPREMに端を発している。SUPREMは簡単な1次元シミュレータで、実験式をベースに、深さ方向の不純物分布を計算することができる。不純物分布を実験的に直接求めることができないので、このシミュレータは簡単であったにもかかわらずLSIの開発に大きな貢献をし、TCADシステムの重要性が認識された。

SUPREMの革新性は、複雑な製造プロセスを一貫してシミュレートし、設計技術者が必要とする不純物分布を計算できたところによる。個々の計算モデルや計算方法に目新しいものはない。

7



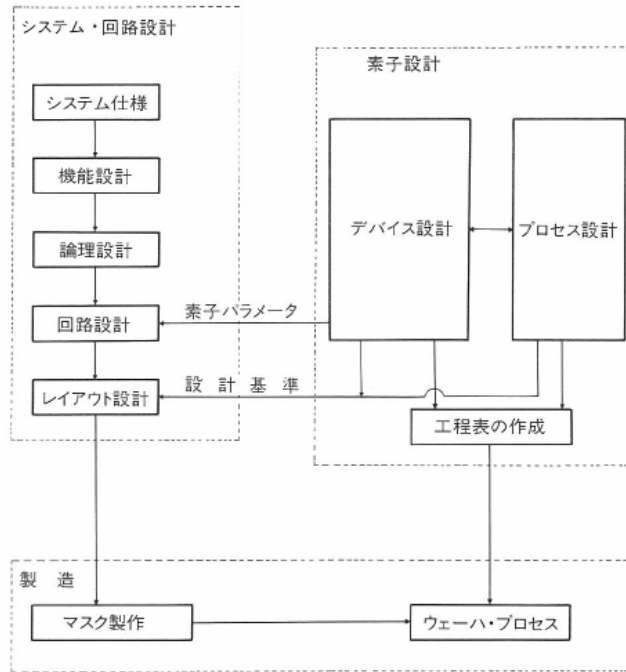


図 1.1 LSI の設計手順

LSI設計CADシステム

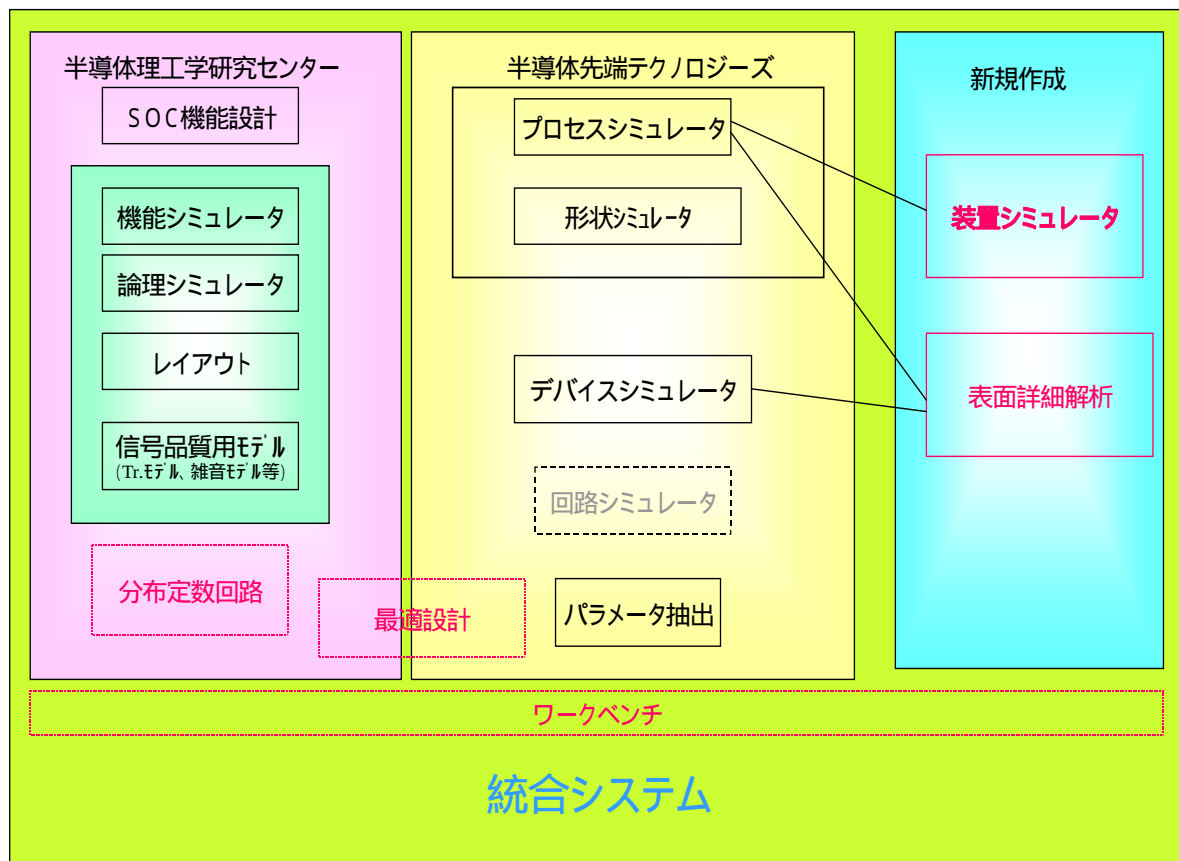


表 1.2 半導体素子設計シミュレータの概要^(*)

設計	シミュレータ	概 要	代表的シミュレータ	参考文献
プロセス設計	プロセス・シミュレータ	半導体製造プロセス・データを入力し、半導体素子内の不純物濃度分布を求める。	SUPREM III SUPREM IV SUPRA VS-P/B POLAR-2 D	2 3 4 5 6
	形状シミュレータ	半導体製造プロセスの形状加工に関するデータを入力し、半導体素子の形状を求める。	SAMPLE VS-M/B DEPICT-2	7 8 —
	総合プロセス・シミュレータ	プロセス・シミュレータと形状シミュレータを統合したもの。半導体製造プロセス・データを入力することにより不純物濃度分布と形状を同時に求める。	SIMPL-2 COMPOSITE	9 10
	個別工程シミュレータ	半導体製造プロセスの個々の工程を詳細にシミュレートする。イオン注入、酸化、CVD等の工程を詳細に解析する。	BTE-2 D LASER-2 D/A	— —
デバイス設計	デバイス・シミュレータ	不純物濃度分布とデバイス形状および電圧条件を入力し、半導体デバイスの電気特性を求める。	MINIMOS PISCES-2 B VENUS-2 D/B VENUS-3 D	11 12 13 14
	パラメータ抽出プログラム	デバイス・シミュレータで求めた電気特性より回路解析に必要な素子モデル式のパラメータを抽出する。	TOPEX PARAM	— —
デバイス・設計	素子設計総合シミュレータ	半導体製造プロセス・データから素子の不純物濃度分布、形状、電気特性を一貫して求める。	VEGA	15
回路設計	回路シミュレータ	電子回路の配線情報、素子の電気特性および電源情報より電子回路の電圧、電流の挙動を計算する。	SPICE 2 FCAP SPLICE RELAX	16 17 18 19
	LCR 計算プログラム	LSIの微細化に伴い配線間の容量、インダクタンスや配線の抵抗の計算が難しくなっている。LCR 計算プログラムはこれらの値を計算する。	LCR-3 D	—

(*) 代表的シミュレータは一般に入手可能なものに限った。

11



図 3.3 VS-P/B の機能

12

表 3.1 VS-P/B の概要

項 目	概 要
イオン注入工程	● LSS 理論と BTE 法を選択できる ● LSS 理論は Gauss 分布と Pearson IV 分布である ● 多層膜近似を利用する ● BTE 法は一次元解析をする ● 誤差関数により一次元分布を二次元分布に拡張する
拡散工程	● 電界効果を含む拡散方程式を数値解析する ● 拡散モデルは濃度依存性、クラスタ・モデルを考慮する ● リンの高濃度拡散等を考慮する ● 酸化時の増速拡散効果を考慮する ● 界面での偏析効果を考慮する
酸化工程	● 酸化膜厚は Deal と Grove の式を用いる ● 横方向の酸化膜厚は誤差関数の重ね合わせによる
エッチング工程	● 指定された領域を削除する
堆積工程	● 指定された材料を指定された厚さだけ堆積させる
エピタキシャル成長工程	● シリコン材料の上方にシリコンをエピタキシャル成長させる ● オート・ドーピング効果を考慮する ● エピタキシャル成長中は不純物拡散を考慮する
数値解法	● 拡散方程式は差分法により離散化する ● 拡散方程式の時間項は前進差分法により離散化する ● 空間項は Du Fort と Frankel 法により離散化する ● 界面の位置は真の境界と数値計算上の境界を併用する
入 力	● プロセス・シーケンス・データにより入力する ● 入力データはフリー・フォーマット形式である ● リスタート計算ができる
出 力	● 以下の出力項目がある - プリント出力 - 材料インデックス - 物理量の分布 - グラフィック出力 - 一次元断面図 - 二次元等濃度線図 - 鳥瞰図 - 計算結果ファイル出力 - デバイス・シミュレータ用ファイル出力

13

TCADシステムと2次電池CADシステム

その後、ダットン教授のシミュレータを販売するベンチャー会社が設立され、2次元、3次元のプロセスシミュレータやデバイスシミュレータが開発され、解析モデルや解析手法も大幅な進歩をとげた。

現在はLSIの設計に不可欠なツールとなっている。

TCADシステムも米国製に設計されており、わが国の半導体メーカーも大金を支払って、米国製のシミュレータを利用している。

2次電池CADシステムは複雑な物理化学現象を総合的に解析し最終的に設計技術者が必要とする情報を計算する必要があるという意味でTCADシステムに類似している。

14

2次電池CADシステムの概要

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

解析すべき項目

- ・起電力
- ・電極表面構造
- ・電極内電荷移動
- ・電解質中のイオン伝導
- ・ポテンシャルデータベース作成

- ・拡散係数、イオン移動度、電荷移動エネルギー障壁、電荷移動係数 → **内部抵抗**
- ・発熱量、材料の応力歪関係 → **安全性**
- ・亀裂発生メカニズム解析 → **寿命**

- ・電裂解析シミュレーション → **寿命**
- ・デンドライト解析シミュレーション → **安全性**

2次電池CADシステムのおもな構成要素

制御プログラム

第一原理材料解析シミュレータ

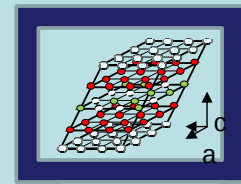
古典分子動力学シミュレータ

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

構造データベース

ポテンシャルデータベース



GUI



アドバンスソフト技術セミナー 二次電池CADシステム

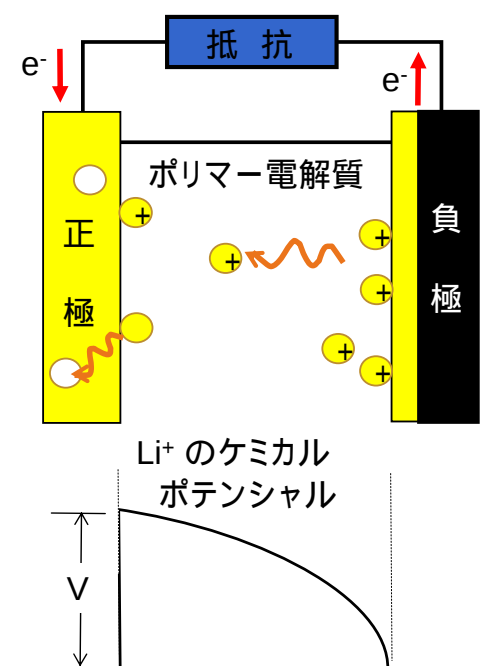
2次電池CADシステム概要

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

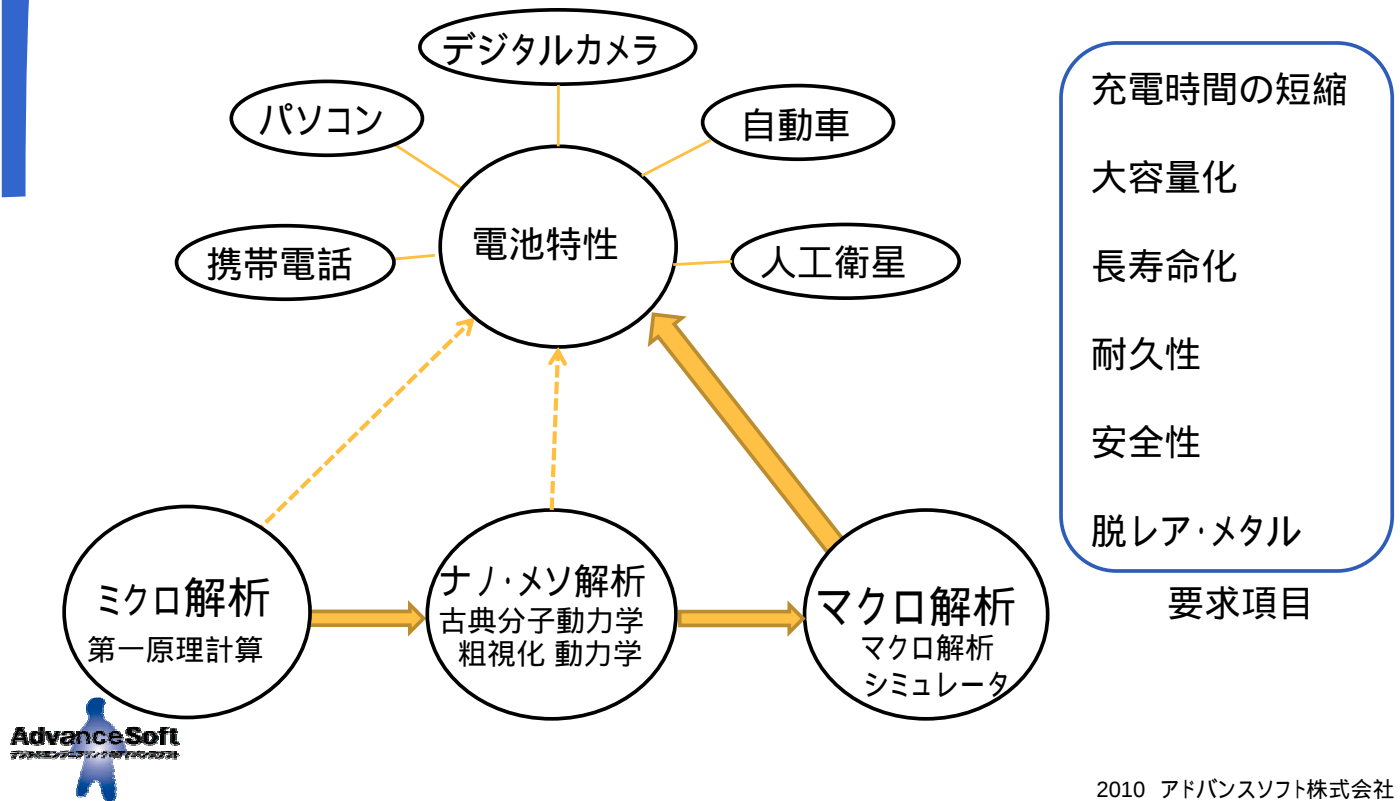
1. 背景・目的
2. 概略
3. 開発項目
4. 解析のフロー
5. 詳細説明
 - 5-1. 起電力
 - 5-2. 電極表面構造
 - 5-3. 材料パラメータ
 - 5-4. 内部抵抗
 - 5-5. 安全性
 - 5-6. 寿命
 - 5-7. 材料データベース
 - 5-8. ポテンシャルデータベース
6. まとめ



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。

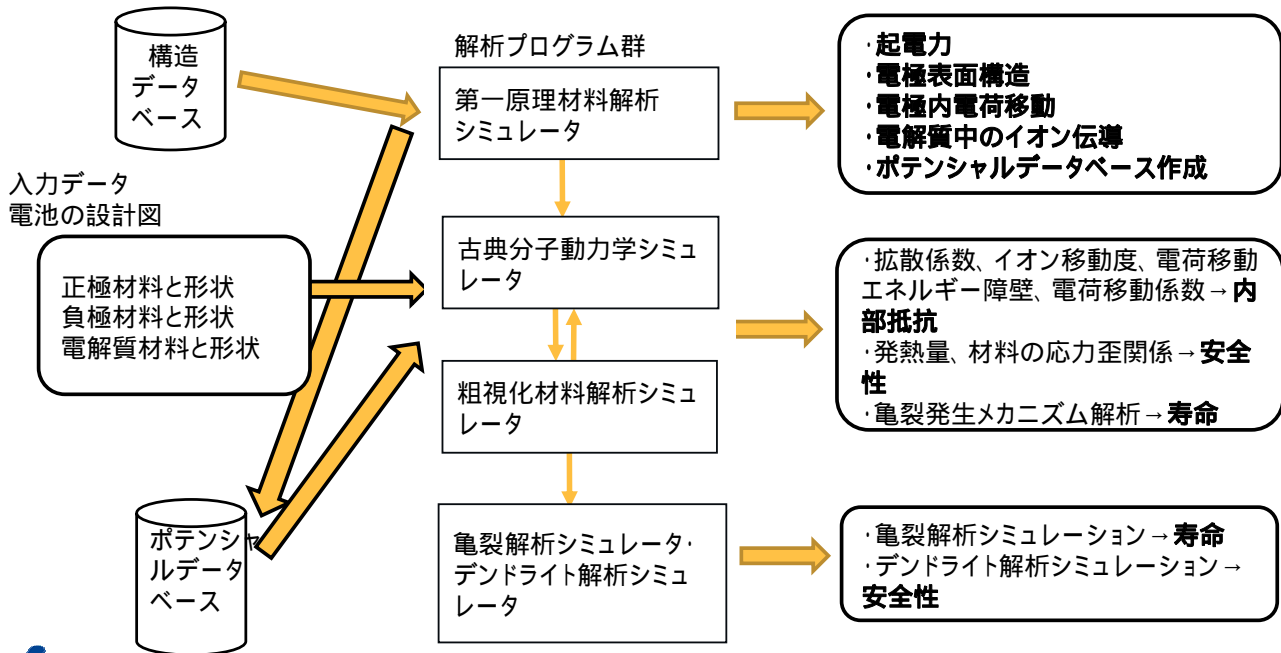


図. システムの概要

2010 アドバンスソフト株式会社

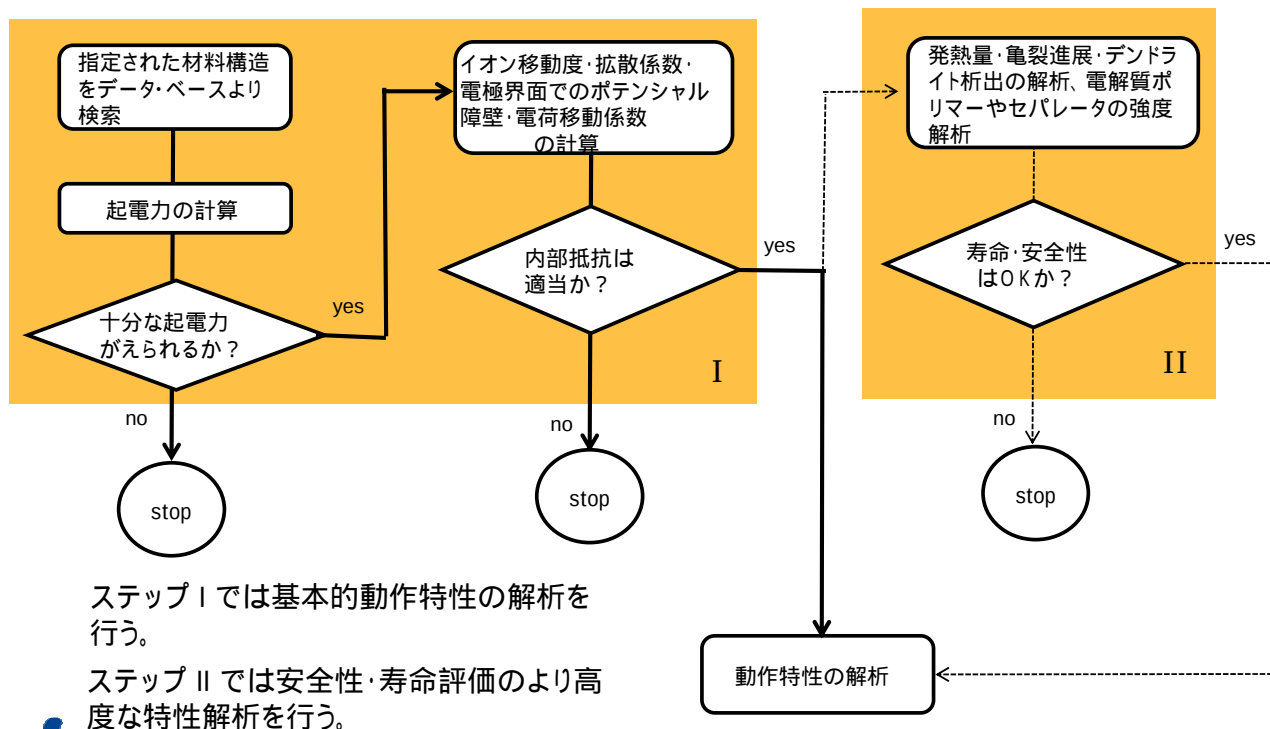
3. 開発項目

- 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

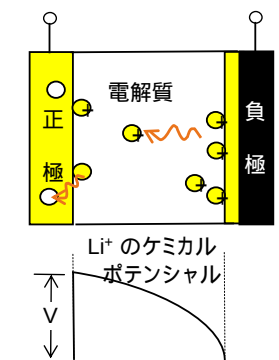


図1. Li電池のオフ時の起電力



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)

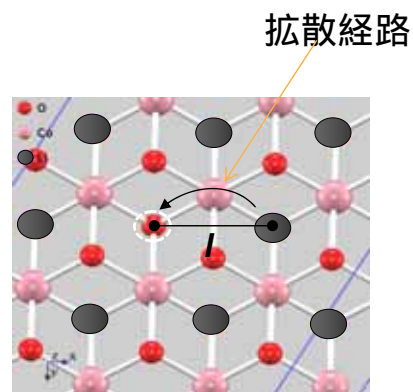
拡散定数 D は以下の式で求められる。

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

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

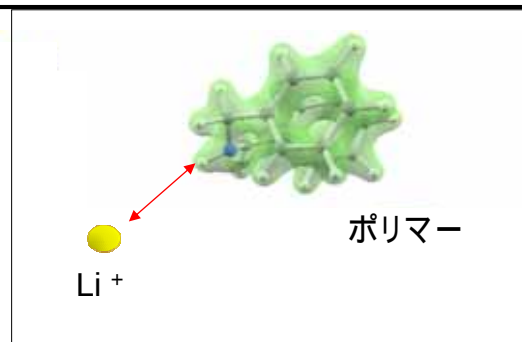
充放電に伴い電極中のLi濃度は大幅(~ 50%) に変動する。濃度変化に伴い発生する応力を第一原理でもとめる。得られた値は電極劣化シミュレーションの入力パラメータとしてデータベースに登録する。



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。



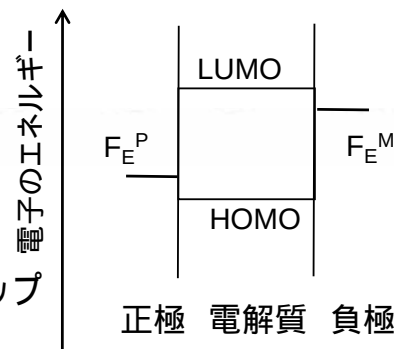
iv) 電極・電解質接合解析

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



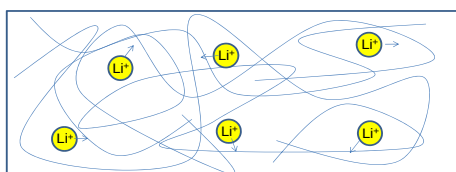
2010 アドバンスソフト株式会社

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

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

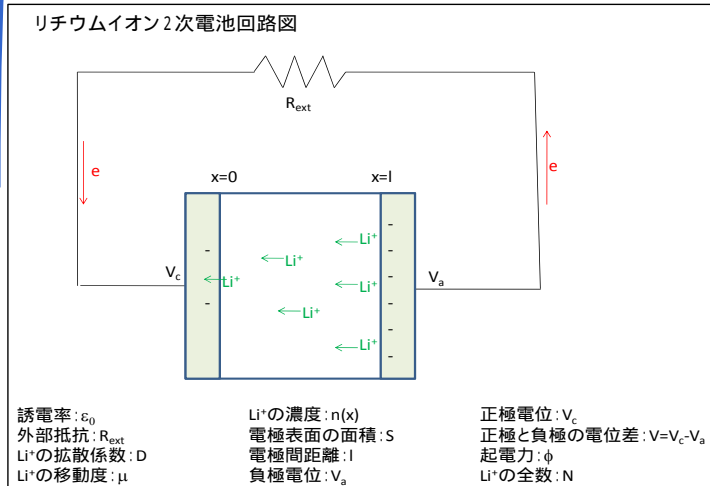
$$\left(\frac{v_{\text{new}}}{v_{\text{old}}} \right)^2 = \frac{T_{\text{target}}}{T_{\text{system}}}$$



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

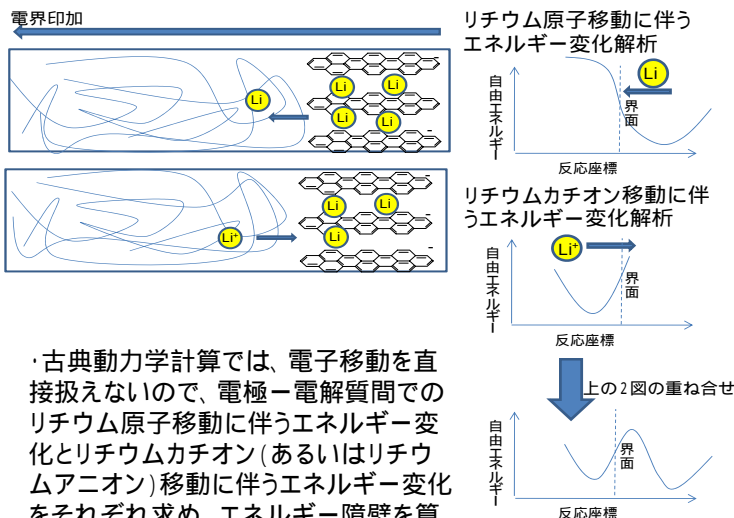
$$R_{int} = \frac{\phi - V}{|I|} = \frac{\phi - R_{ext} SJ}{SJ}$$



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

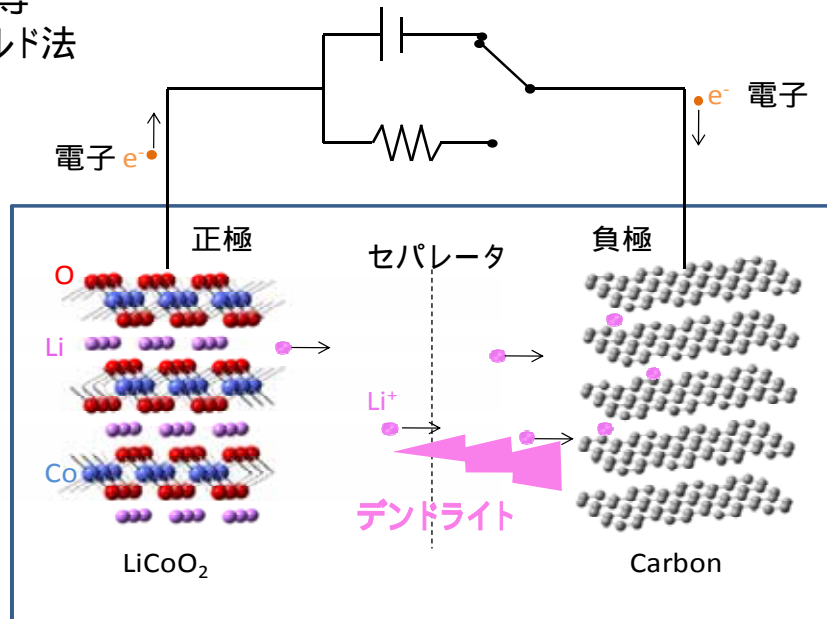
5 - 5 . 安全性

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

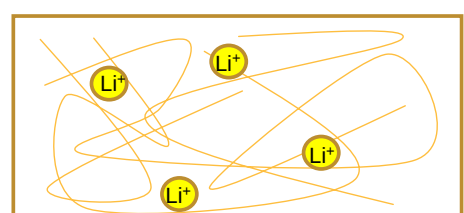
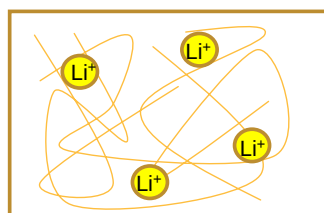
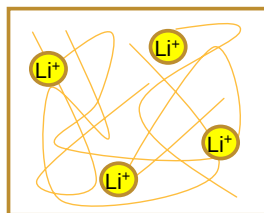


2010 アドバンスソフト株式会社

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。



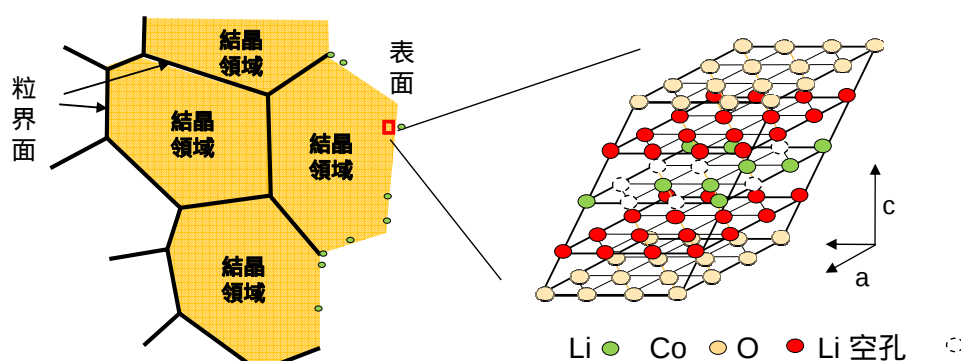
2010 アドバンスソフト株式会社

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。

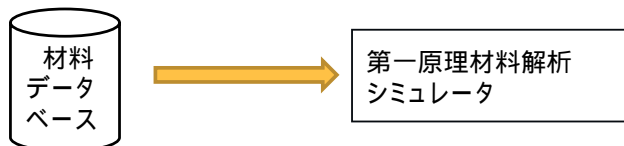
結晶領域を異方性を持つ弾性体としてモデル化し、で得られた亀裂の芽を取り入れた亀裂の成長のシミュレーションを行う。困難な課題であり、リスクもあるが、弾性体に特異点を仮定して、亀裂の成長をシミュレートする方法はいくつか提案されている。適切なアルゴリズムの採用とその改良により、本課題を遂行する。



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



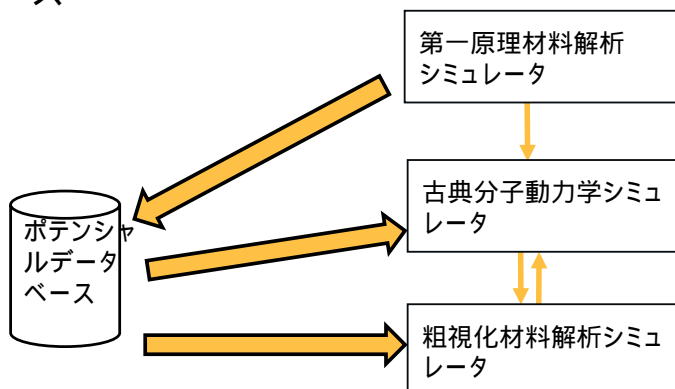
データベースから初期構造を構築し、シミュレーションをスタートする。



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

第一原理計算による LiFePO₄ の物性

アドバンスソフト株式会社



第一原理計算ソフトウェア比較

プログラム名		特 徴 ・ 解 法			
	原子・電子相互作用	電子間相互作用	基底関数	対象	軌道
CASTEP	擬ポテンシャル	DFT	平面波	固体	価電子
VASP	擬ポテンシャル	DFT	平面波	固体	価電子
PHASE	擬ポテンシャル	DFT	平面波	固体	価電子
Gaussian	クーロン	HF	原子関数	クラスタ	全電子

DFT (Density Functional Theory)
HF (Hartree Fock)

・仕事関数	半導体, 研究機関
・SiC/SiO ₂	自動車
・触媒反応	自動車, 研究機関
・Li 2次電池	自動車, 化学
・水素貯蔵合金	研究機関
・Na/H ₂ O 反応	原子力
・表面構造	研究機関
・表面・界面反応	化学
・STM, AFM	分析機器
・合金の相図	分析機器, 半導体
・XPS, UPS	研究機関

3

1. 電子系誘電関数
2. ボルン有効電荷
3. 格子系誘電関数

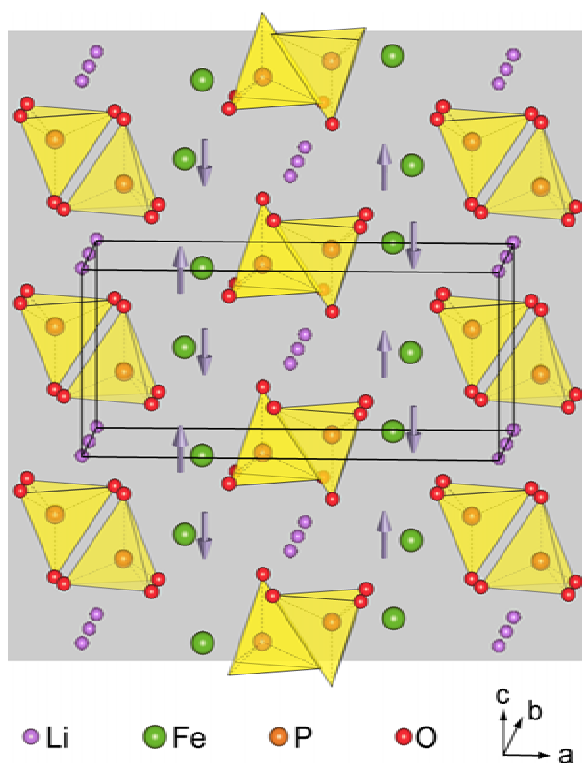
電池特性と直接関係
しない物理量

4. 起電力
5. 拡散定数
6. Li欠損と格子変形

電池特性を左右する
物理量
計算手順の紹介
他物質での検証計算

4

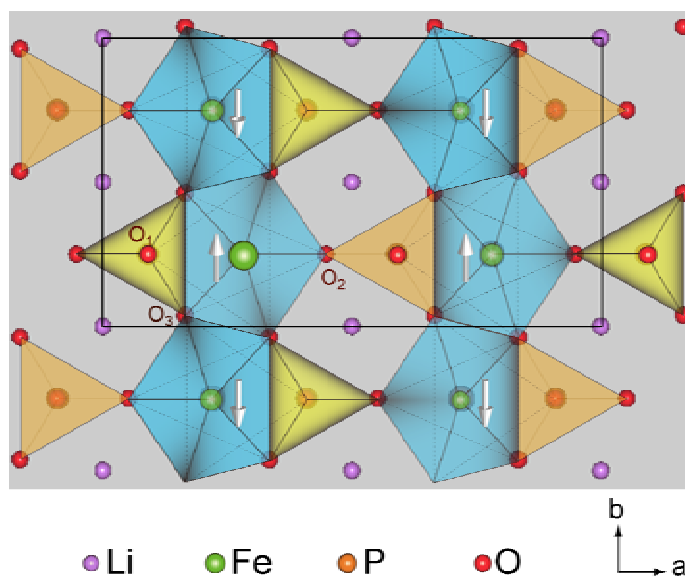
LiFePO₄ の結晶構造



四面体はPO₄ 構造に対応。実線で囲まれた領域は計算に用いたユニットセル。矢印は磁気モーメントの向きで、b軸方向に反強磁性秩序をもつ。

5

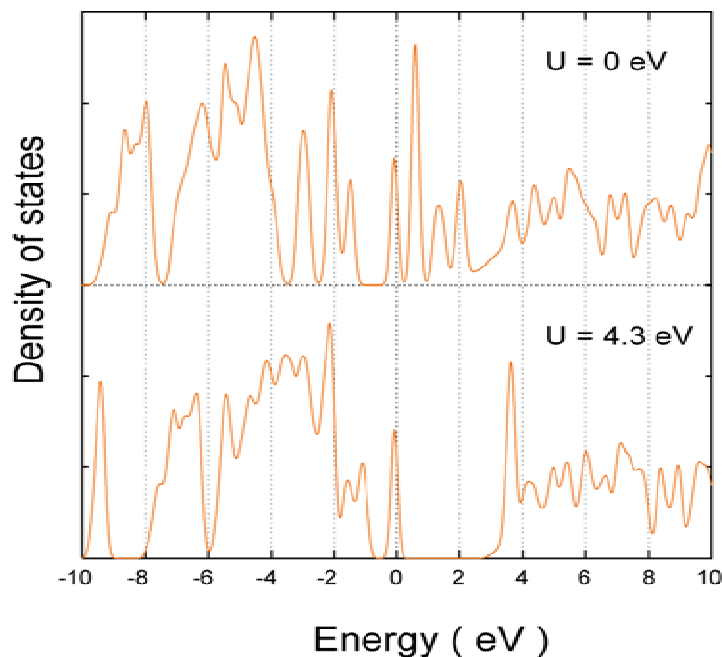
LiFePO₄ 結晶構造(c軸方向から眺めたもの)



矩形領域はユニットセル。矢印は磁気モーメントの向きで、b軸方向に反強磁性秩序をもつ。黄色及びオレンジ色の三角錐はPO₄ 構造に対応し、c軸方向への向きが互い逆である。

6

LiFePO₄ の電子状態密度

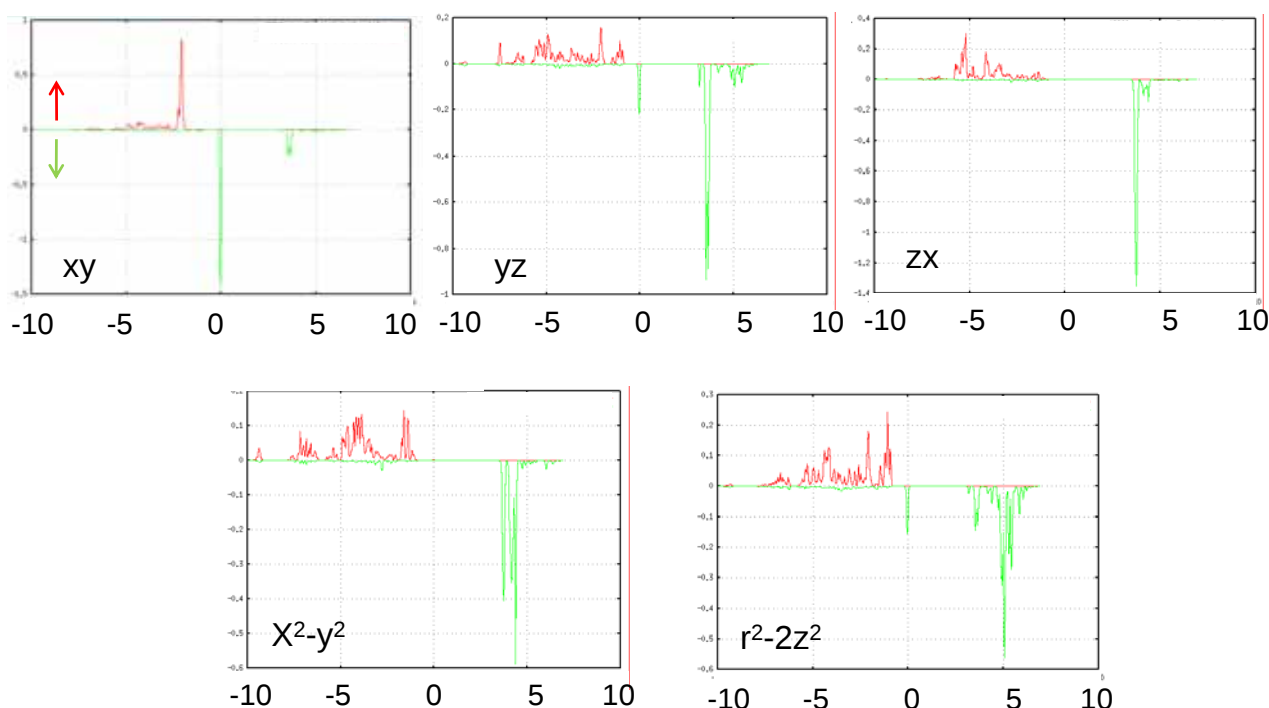


上図は $U = 0$ eV , 下図は $U = 4.3$ eV に対応する
フェルミレベルをエネルギーの原点にとっている。

7

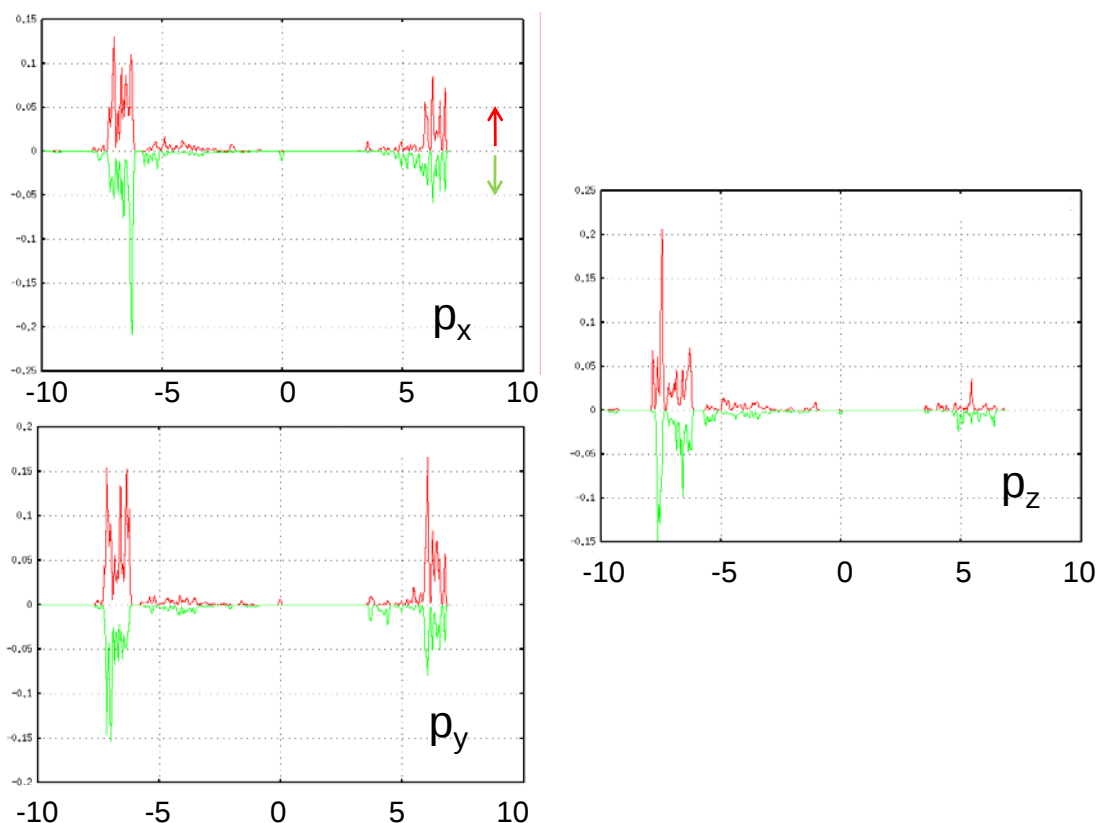
Fe原子のd軌道 への射影状態密度

$U = 4.2$ eV



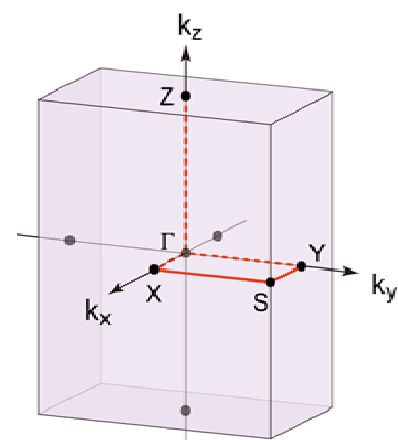
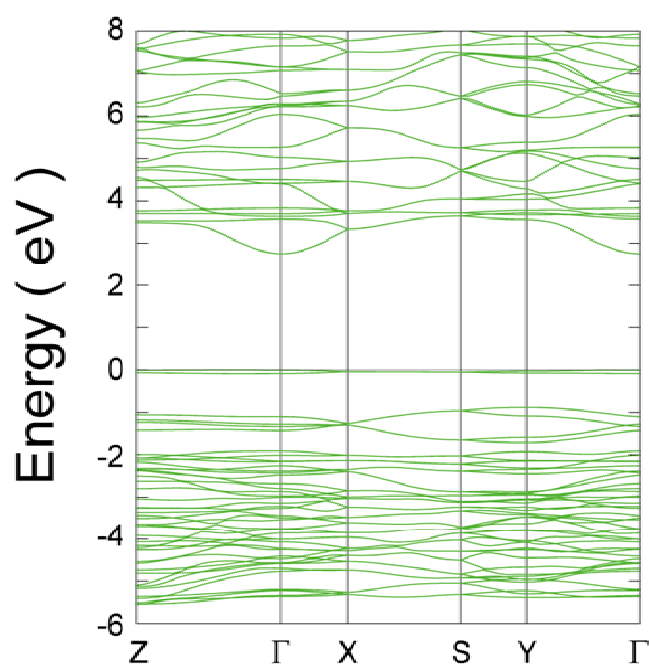
8

P原子のp軌道 への射影状態密度



9

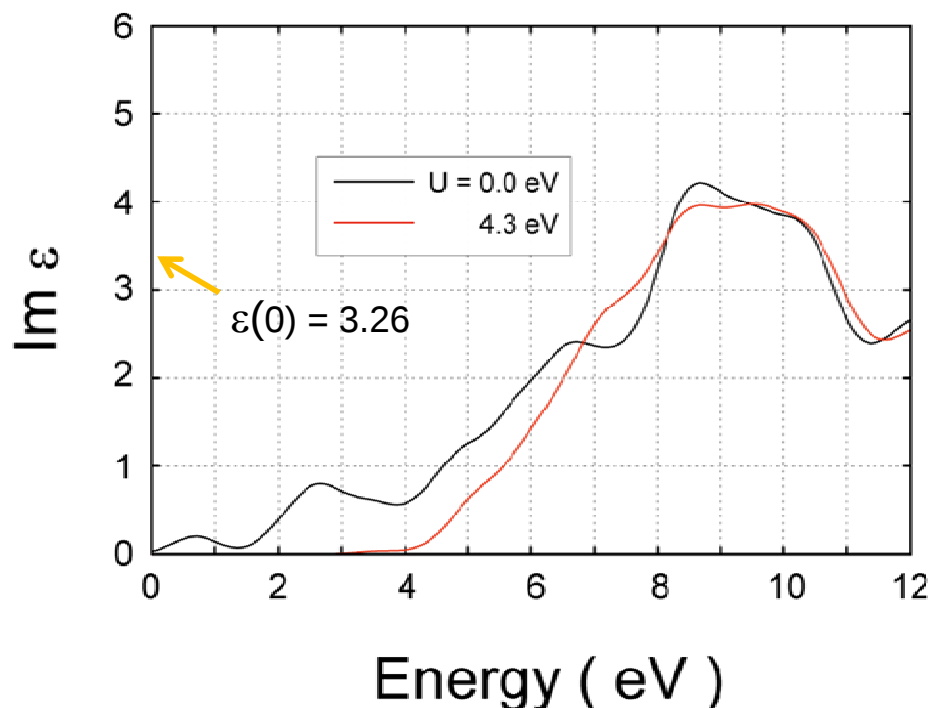
$U_{\text{eff}} = 4.3 \text{ eV}$ におけるバンド構造



Brillouin zoneと対称点

10

電子誘電率の虚部 (吸収部分)



11

有効電荷 (価数)

$$Z^*(\text{Li}) = \begin{pmatrix} 0.94 & 0.24 & 0.05 \\ 0.14 & 1.05 & 0.09 \\ -0.02 & 0.01 & 1.30 \end{pmatrix},$$

$$Z^*(\text{O}_1) = \begin{pmatrix} -1.34 & 0.02 & -0.18 \\ 0.02 & -1.19 & 0.00 \\ -0.25 & -0.01 & -2.25 \end{pmatrix}$$

$$Z^*(\text{Fe}) = \begin{pmatrix} 2.45 & 0.00 & -0.09 \\ -0.01 & 2.46 & -0.02 \\ -0.02 & 0.00 & 2.00 \end{pmatrix}$$

$$Z^*(\text{O}_2) = \begin{pmatrix} -2.30 & 0.01 & 0.19 \\ 0.00 & -1.27 & -0.01 \\ 0.02 & 0.00 & -1.38 \end{pmatrix}$$

$$Z^*(\text{P}) = \begin{pmatrix} 3.30 & -0.01 & 0.11 \\ -0.02 & 3.42 & 0.00 \\ -0.16 & 0.00 & 3.32 \end{pmatrix}$$

$$Z^*(\text{O}_3) = \begin{pmatrix} -1.53 & 0.34 & 0.26 \\ 0.50 & -2.29 & -0.07 \\ 0.27 & 0.04 & -1.49 \end{pmatrix}$$

* もう一つの O は O₃ と同じ

12

誘電テンソル

格子系

$$\varepsilon_{lat} = \begin{pmatrix} 5.5041 & 0.0041 & -0.0014 \\ 0.0041 & 4.9844 & -0.0020 \\ -0.0014 & -0.0020 & 4.6493 \end{pmatrix}$$

電子系

$$\varepsilon_{el} = \begin{pmatrix} 3.2600 & 0.0000 & 0.0000 \\ 0.0000 & 3.2193 & 0.0000 \\ 0.0000 & 0.0000 & 3.3682 \end{pmatrix}$$

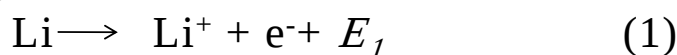
電子 + 格子

$$\varepsilon_{lat + el} \sim 8.5$$

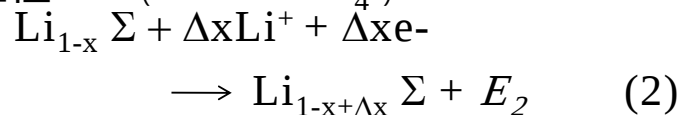
13

起電力

負極:



正極: ($\Sigma = \text{FePO}_4$)



(2) + x(1):

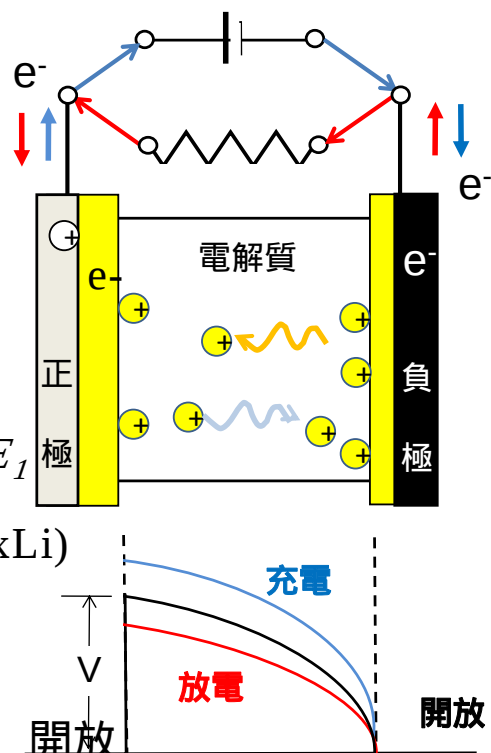


$$E_2 + \Delta xE_1 \equiv E_B(x) \equiv E_T(\text{Li}_{1-x}\Sigma) + E_T(\Delta x\text{Li}) - E_T(\text{Li}_{1-x+\Delta x}\Sigma)$$

$$E_B(x) - \Delta x e^+ V > 0 \quad \text{反応進行、放電}$$

$$= 0 \quad \text{反応停止、開放}$$

$$< 0 \quad \text{逆反応進行、充電}$$

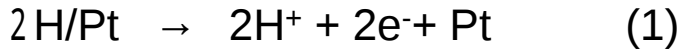


14

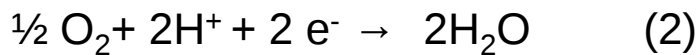
燃料電池の起電力

$$V = \{ E_T(\text{H}_2) + \frac{1}{2} E_T(\text{O}_2) - E_T(\text{H}_2\text{O}) \} / 2e = 1.23 \text{ V (A)}$$

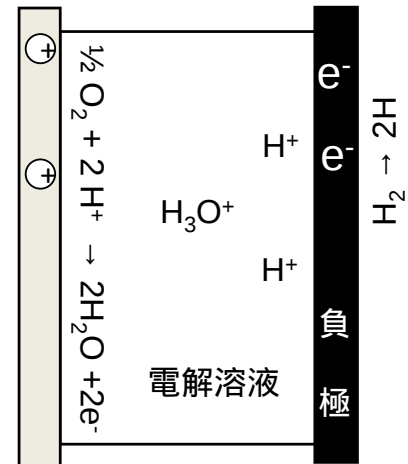
負極:



正極:



$$V = \{ E_T(2\text{H}/\text{Pt}) + \frac{1}{2} E_T(\text{O}_2) - E_T(\text{H}_2\text{O}) - E_T(\text{Pt}) \} / 2e = 0.75 \text{ V (B)}$$



起電力は H_2 分子の解離吸着エネルギー/ $2e$ だけ上限値より小さい。

15

拡散定数

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

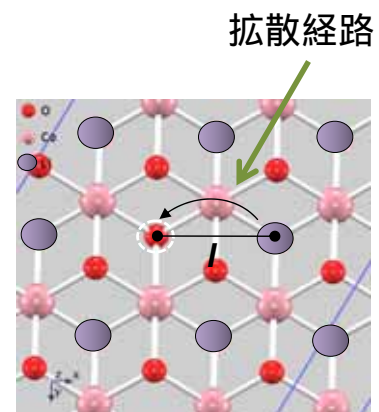
$$1 / \tau \sim \nu e^{-\frac{\Delta E}{kT}}$$

D : 拡散定数

l : τ 時間内に原子がホップする距離

ν : リチウム原子の格子振動数

ΔE : 拡散経路の活性エネルギー

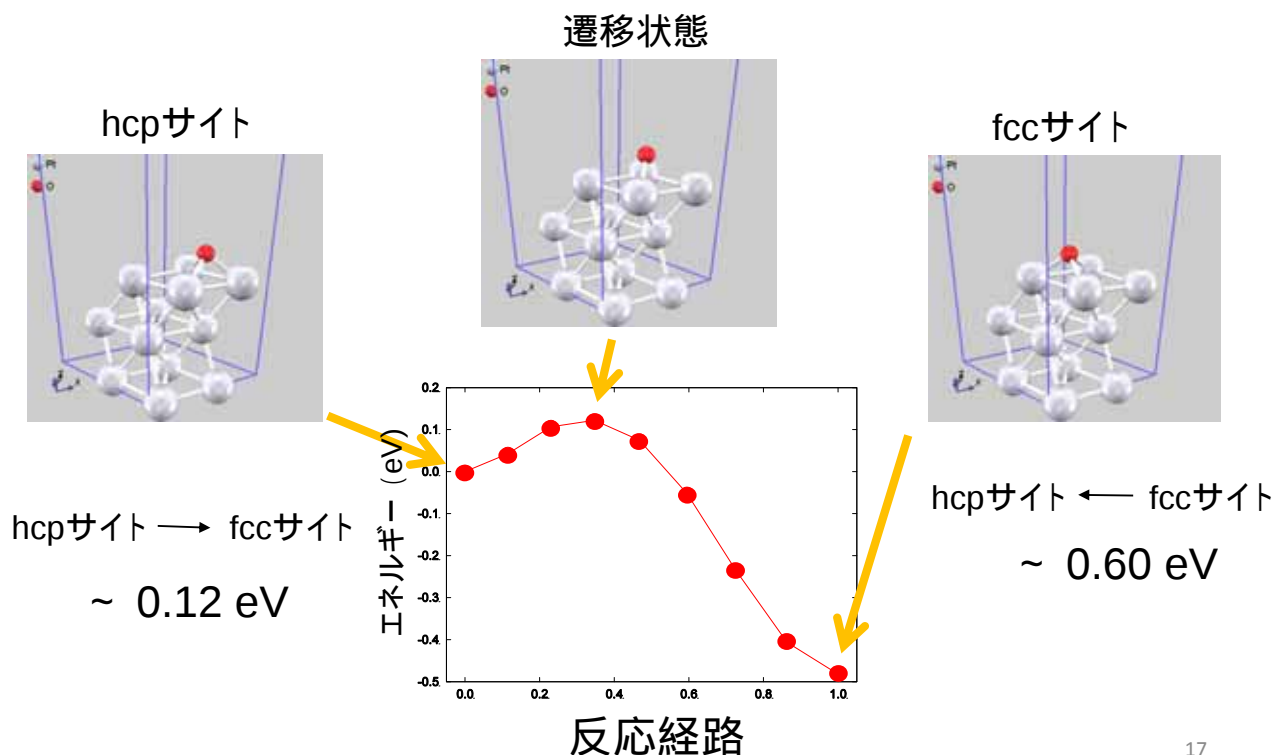


拡散経路と活性エネルギーはNEB (Nudged Elastic Band) 法で求められる。

16

Pt(111)表面におけるO原子の拡散

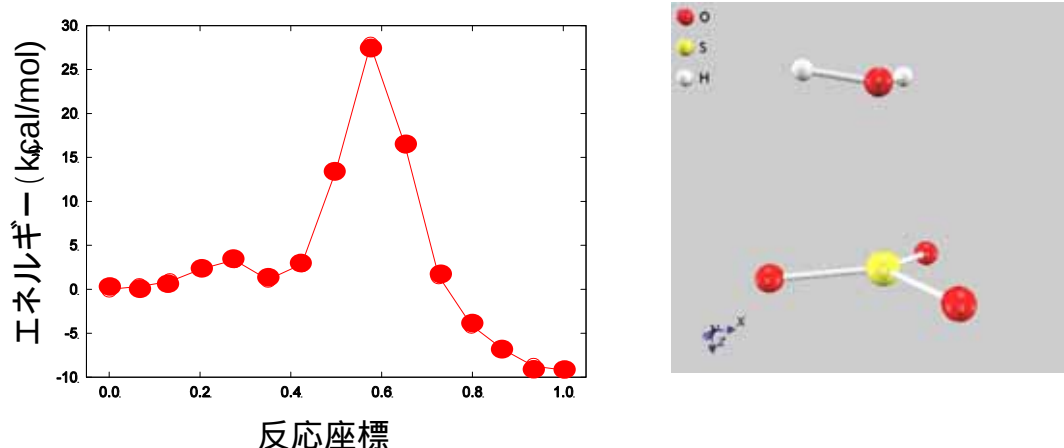
Pt(111)面のhcpサイトからfccサイトへ拡散する過程



17

H₂O+SO₃ → H₂SO₄反応

水分子と三酸化硫黄分子から硫酸ができる過程の解析



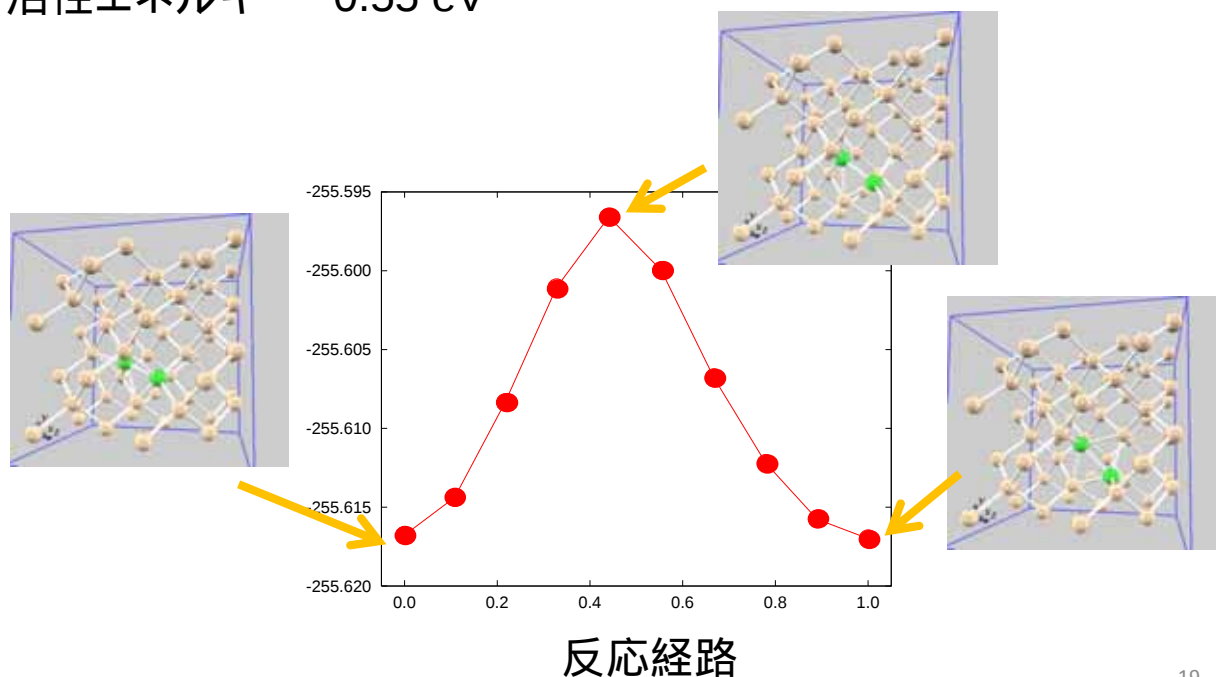
	PHASE	CPMD	RMP4	MP4	実験
(H ₂ O)(SO ₃)	0	0	0	0	0
TS	27.8	23.7	27.0	32.3	
H ₂ SO ₄	-9.2	-5.0	-12.7	-5.5	-9.3

* 参考文献: J. Phys. Chem. A **102** 2893 (1998)

18

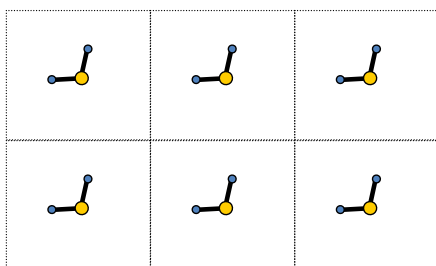
Si 結晶中の自己拡散

6配位のinterstitial 原子が結晶位置にある原子を追い出し, 別のサイトに同じ6配位のinterstitial 原子を生成する過程
 活性エネルギー 0.55 eV



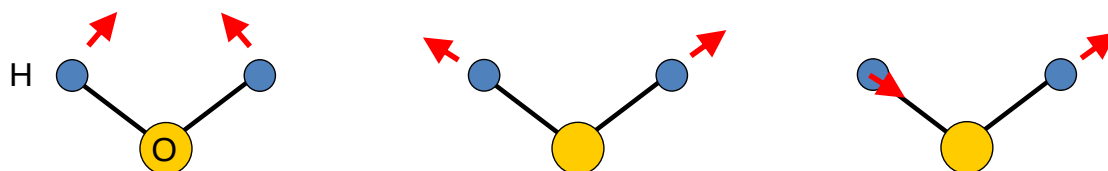
19

H₂O 分子の振動数



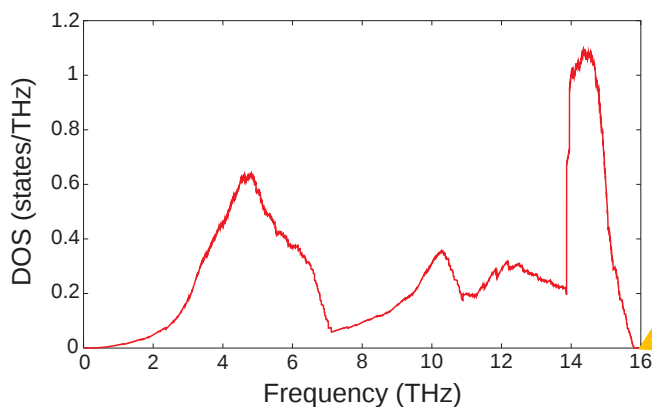
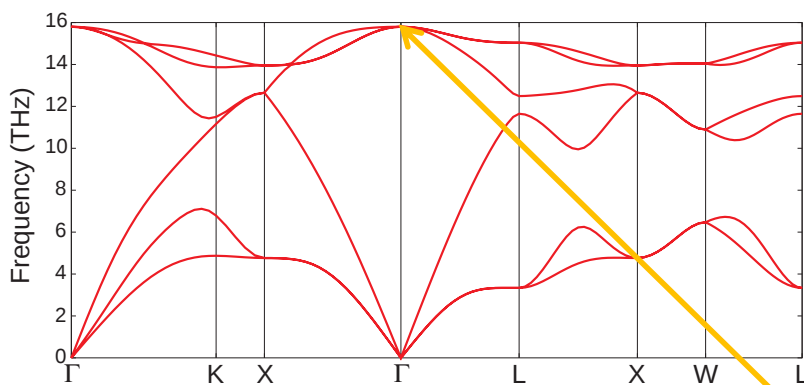
真空領域を設けることで分子の計算も可能です。

	OH 距離(A)	振動数1(cm ⁻¹)	振動数2	振動数3
PHASE	0.964	1580	3589	3703
実験*	0.957	1595	3657	3756



*) 理科年表 平成21年 p. 481 20

Si の格子振動



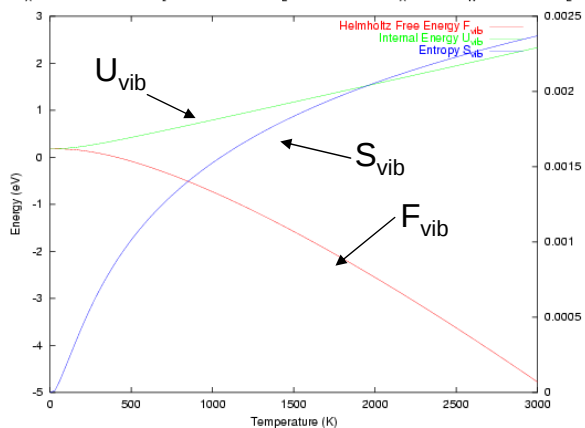
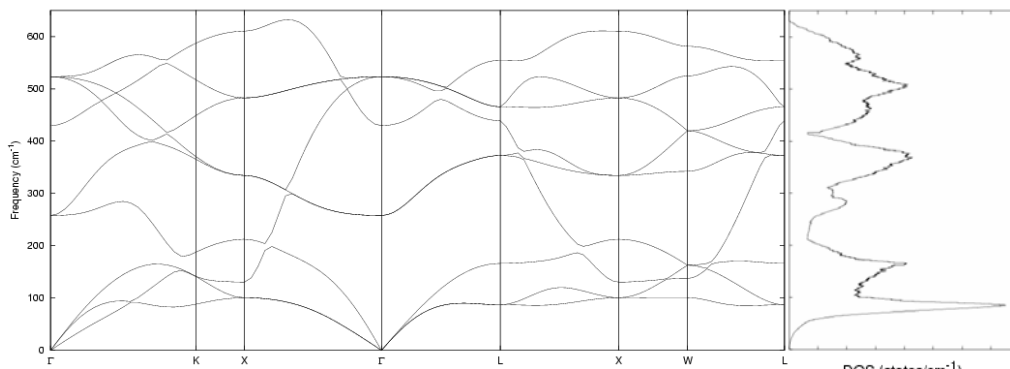
15.7 THz

実測値: 15.6 THz

「光物性基礎」工藤恵栄著, オーム社

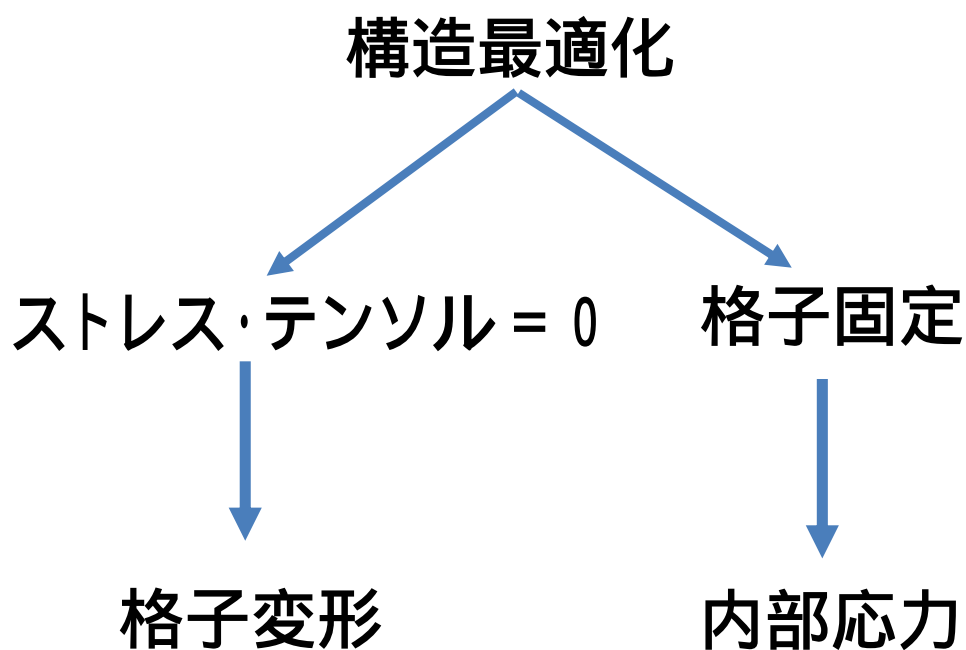
21

PuO₂のフォノン分散と自由エネルギー



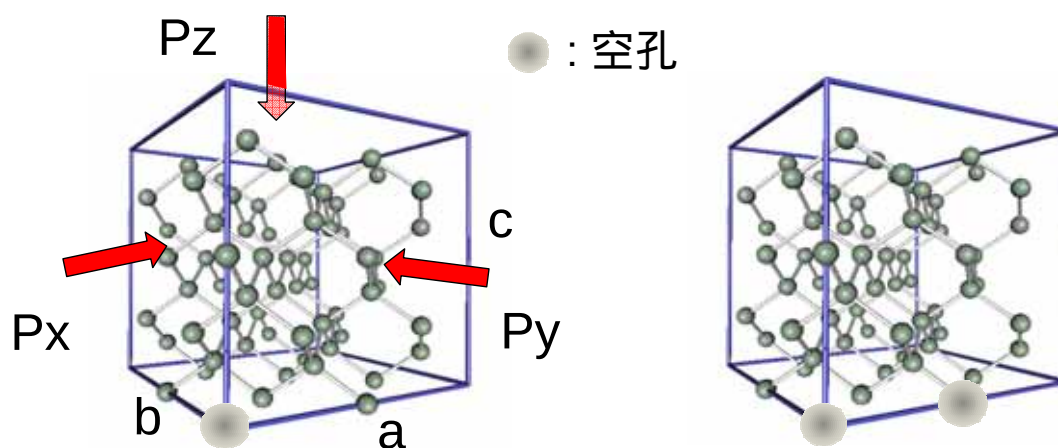
22

Li欠損と格子変形



23

Si欠損と応力



	1V	2V
Px(Gpa)	-0.0655	-0.1359
Py(Gpa)	-0.0655	-0.1299
Pz(Gpa)	-0.0655	-0.1299

24



アドバンスソフト技術セミナー 二次電池CADシステム

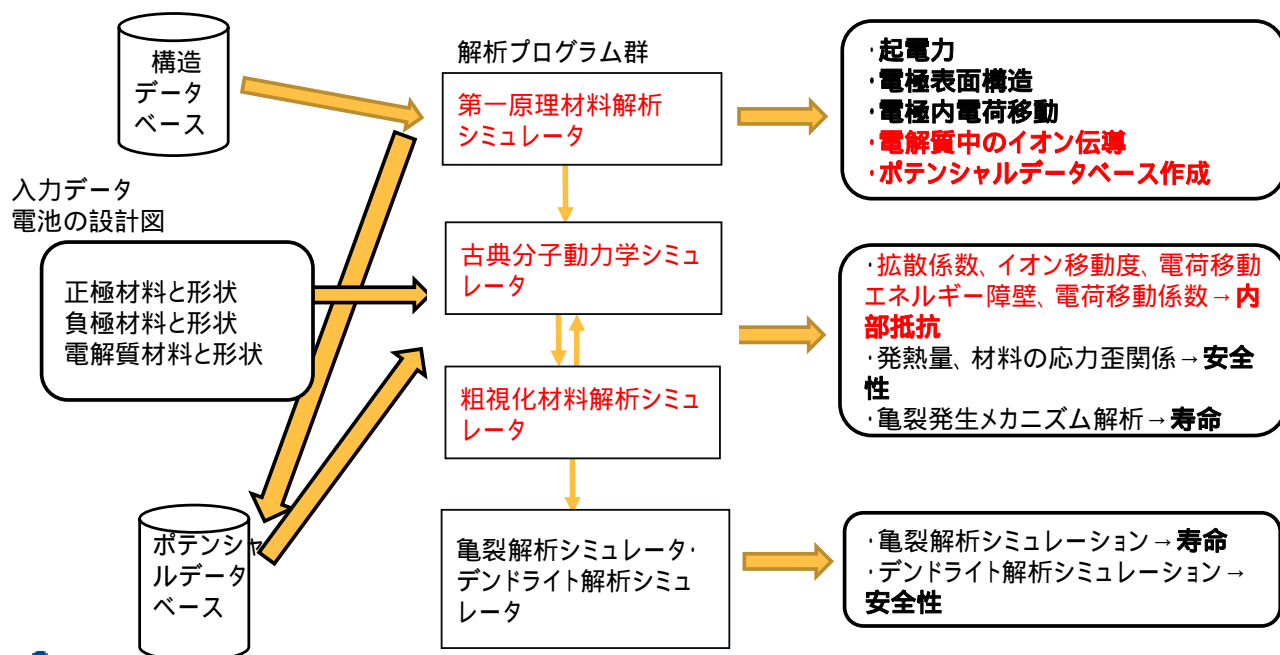
ナノシミュレーションによる内部抵抗解析

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.

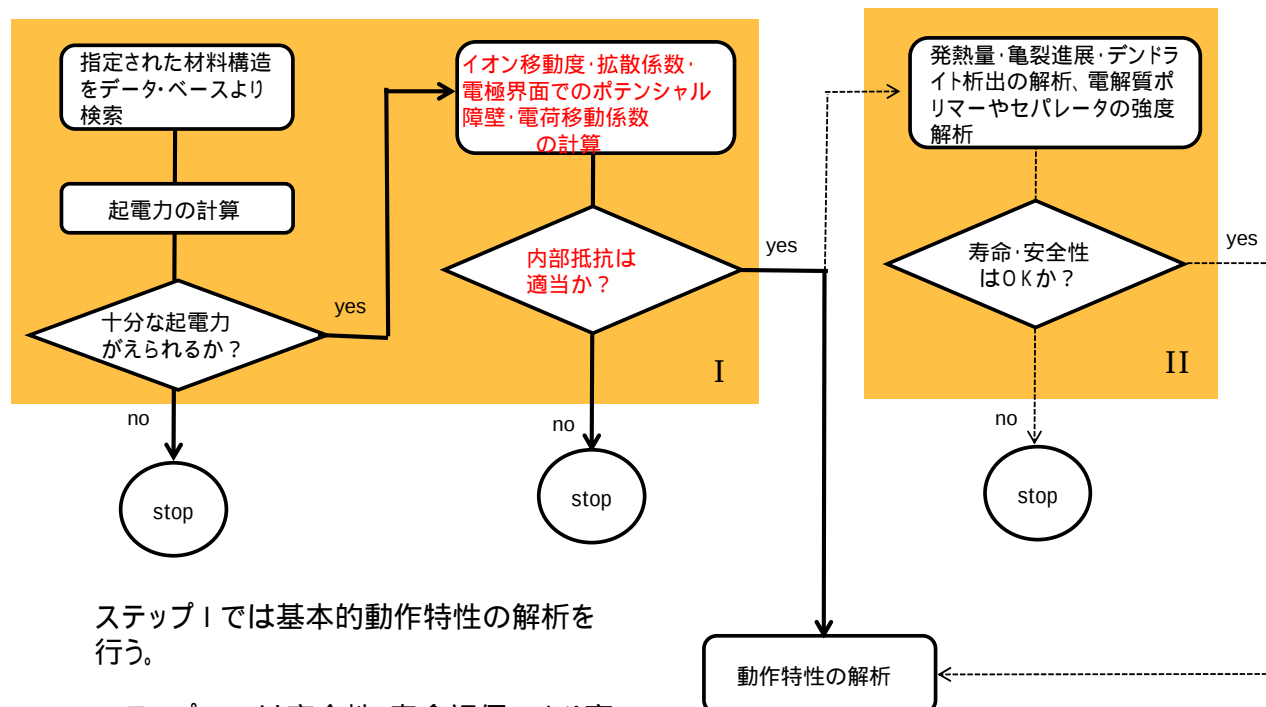
1. 開発システムにおける内部抵抗評価の位置づけ

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



ステップ I では基本的動作特性の解析を行う。

ステップ II では安全性・寿命評価のより高度な特性解析を行う。



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

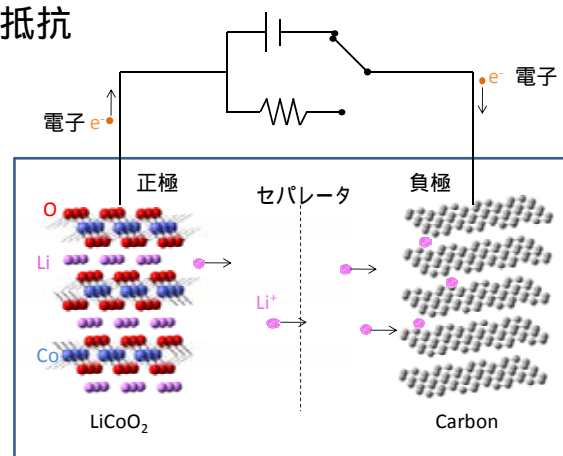
➤ 内部抵抗の主な原因

- 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

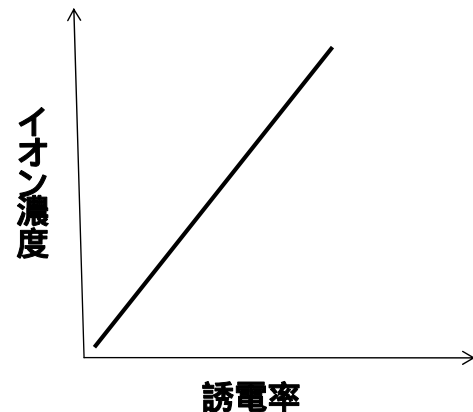
- 電解質の誘電率の解析
- イオン拡散係数
- 電解質の粘性の解析
- イオン移動度の解析
- 電極界面での電荷移動反応の解析



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 × 10⁻³⁰ (1.48 × 10⁻³⁰)
- 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



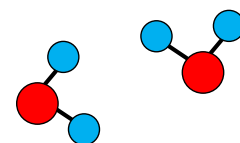
2010 アドバンスソフト株式会社

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

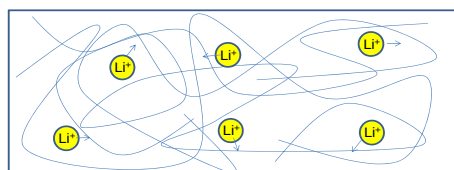
- 分子動力学計算・粗視化動力学計算を行い、分子体積を解析
- 第一原理計算・量子化学計算で求めた分極率
- 分子動力学計算・粗視化動力学計算で求めた平均双極子モーメント
- 分子動力学計算・粗視化動力学計算で求めた分子体積
- 誘電率の解析



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。

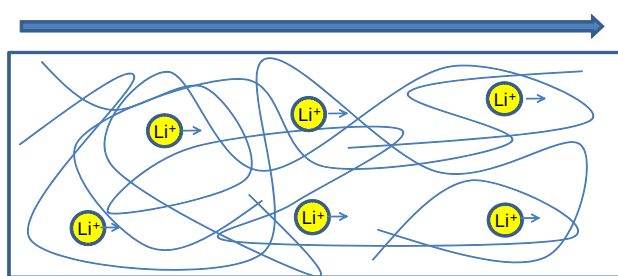


2010 アドバンスソフト株式会社¹¹

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

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

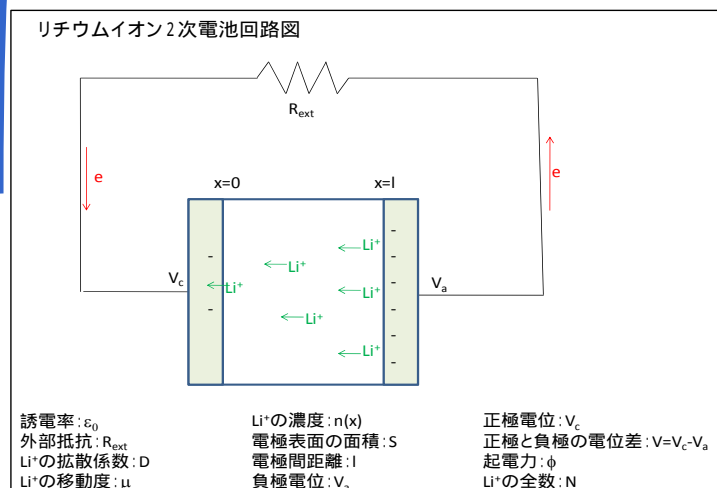
発熱量の算出

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



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

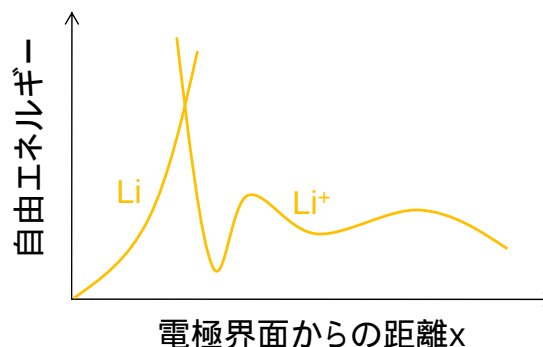
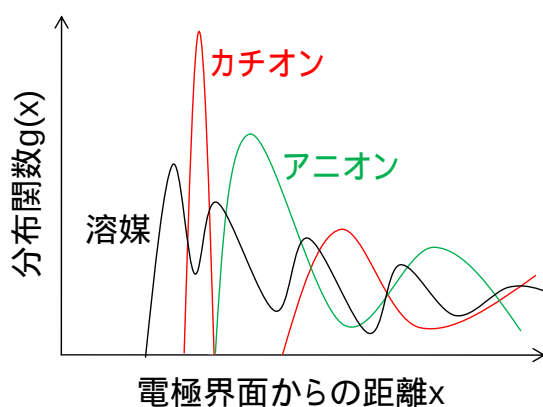
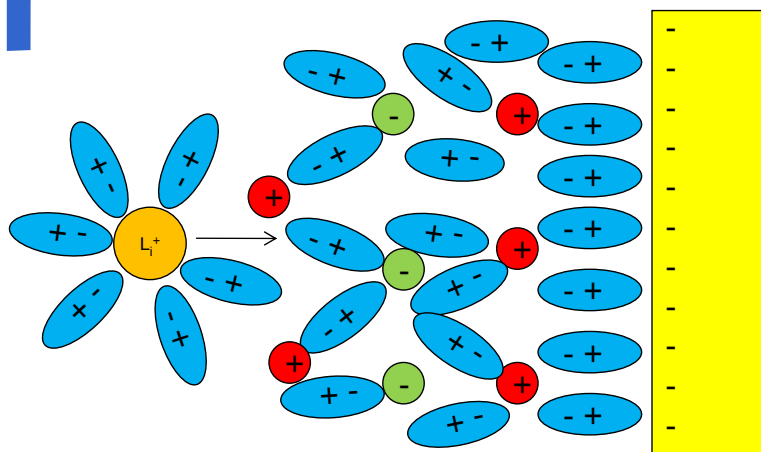
$$R_{int} = \frac{\phi - V}{|I|} = \frac{\phi - R_{ext} SJ}{SJ}$$



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



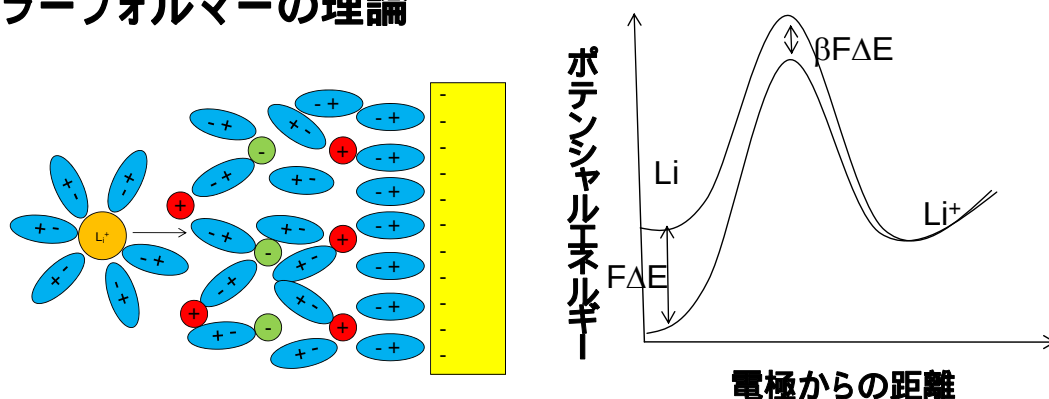
実際のところよくわかっていない。



2010 アドバンスソフト株式会社 14

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

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

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

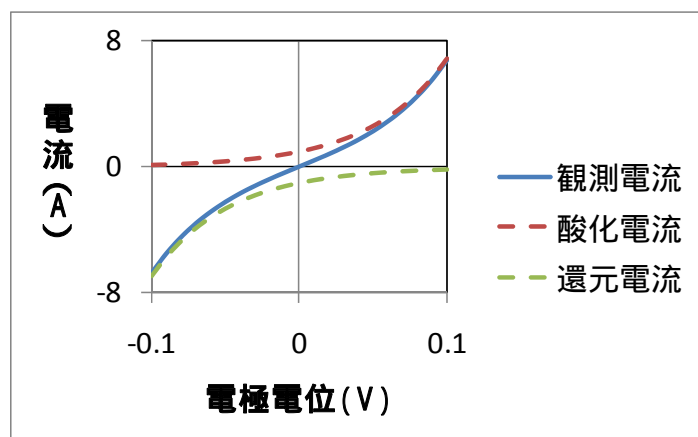
$$= F [Li] S^{-1} \frac{kT}{h} \frac{RT}{P} \exp \left(\frac{-\Delta G_{Li \rightarrow Li^+}}{RT} \right)$$

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

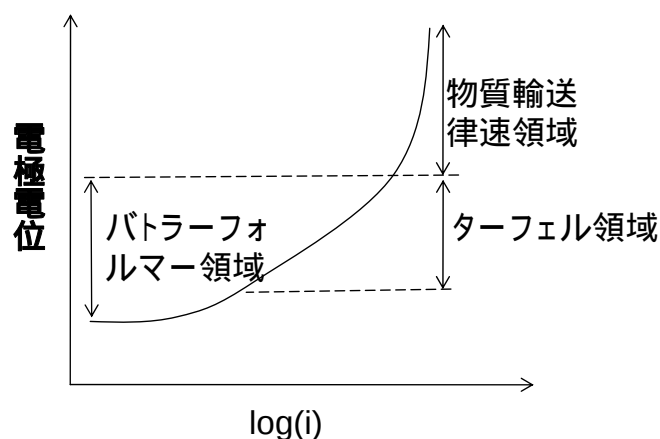


2010 アドバンスソフト株式会社¹⁵

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

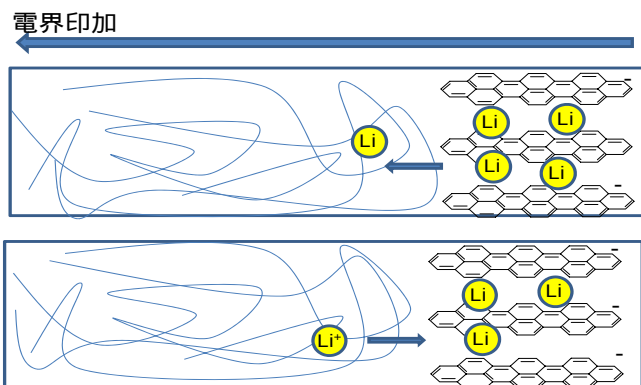


- ▶ バトラーフォルマーの理論の問題点 → 現象論的理論であり、現象を説明できても材料の予測には利用し難い。電荷移動係数 β が未知。ポテンシャル障壁 ΔG が未知。



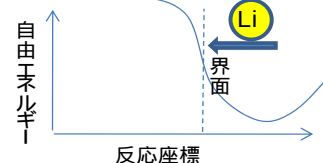
2010 アドバンスソフト株式会社¹⁶

7. 界面での電荷移動反応の解析: 解析方法

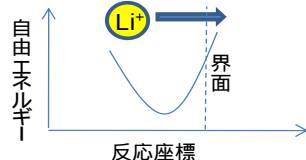


・古典動力学計算では、電子移動を直接扱えないので、電極－電解質間でのリチウム原子移動に伴うエネルギー変化とリチウムカチオン移動に伴うエネルギー変化をそれぞれ求め、エネルギー障壁を算出し、反応速度を求める。
・印加する電場を変化させた計算を行い、電荷移動係数を解析する。

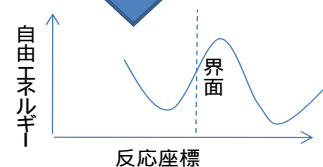
リチウム原子移動に伴うエネルギー変化解析



リチウムカチオン移動に伴うエネルギー変化解析

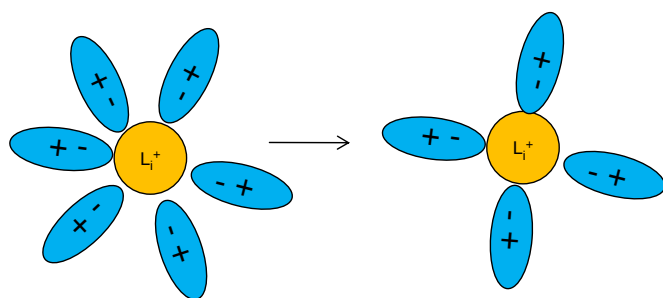


上の2図の重ね合せ

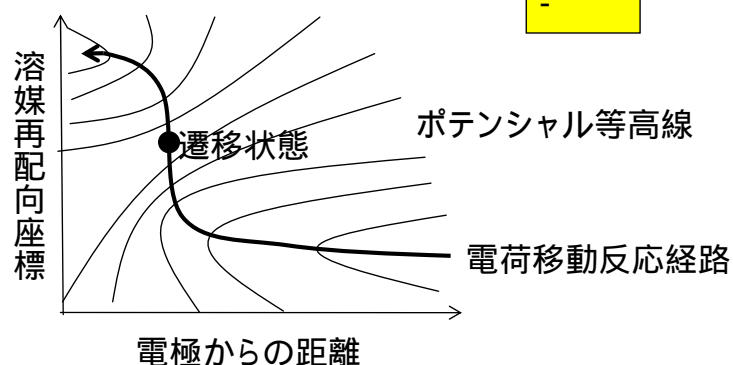


2010 アドバンスソフト株式会社

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

