

2次電池CADシステム

Advance/BatteryDesignSystem

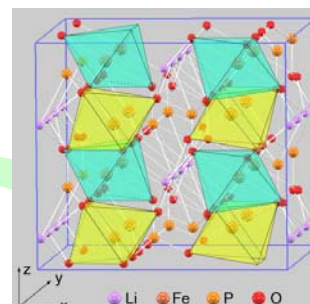
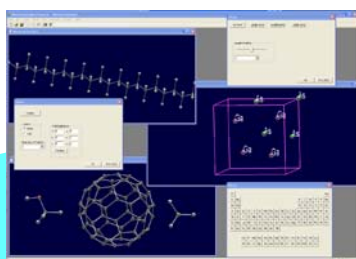
材料設計統合システム

Advance/MaterialDesignSystem

紹介セミナー

開場 13:15

13:30～ 13:40 (10分)	「主催者あいさつ アドバンスソフト株式会社のご紹介」 アドバンスソフト株式会社 代表取締役社長 小池 秀耀
13:40～ 14:30 (50分)	「2次電池 CAD システム(ABaS)の概要」 アドバンスソフト株式会社 取締役 技師長 宇田 毅
14:30～ 15:00 (30分)	「新製品 > 材料設計統合システム(AMDS)の概要」 アドバンスソフト株式会社 技術第2部 第1課 課長 奥野 好成
15:00～ 15:15	** 休憩 (15分) **
15:15～ 16:15 (60分)	「材料設計統合システム(AMDS)の実演デモ」 アドバンスソフト株式会社 技術第2部 第1課 課長 奥野 好成
16:15～ 16:30	** 質疑応答 (15分) **



2次電池CADシステム概要

アドバンスソフト株式会社

1



主な電池解析ソフトウェア

Dualfoil (California Univ. J. Newman)

Simplorer (アンシス・ジャパン)

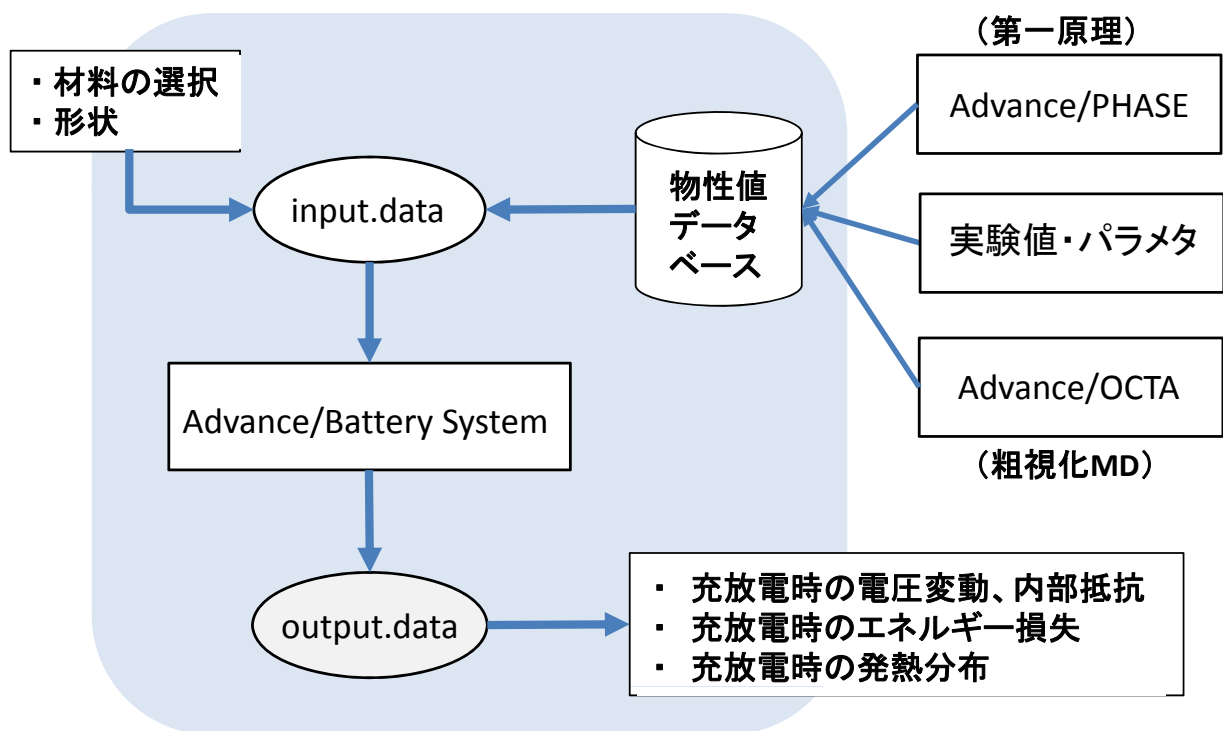
Battery Design Studio (BD LLC, CDアダプコ)

ComSol (comsol. Inc)

Advance/BatteryDesignSystem (アドバンスソフト)

- ・リチウム電池に特化
- ・キーとなる物性定数の第一原理計算

2



3

計算法 概要

負極	電解層 溶液＋セパレータ			正極
①	②	③	④	⑤

1. 起電力の計算

各時間での電池の開放電圧：第一原理計算

2. 内部抵抗の計算

電流（密度）を独立変数として、①～⑤における電圧降下を求める

電極の物性定数：第一原理計算

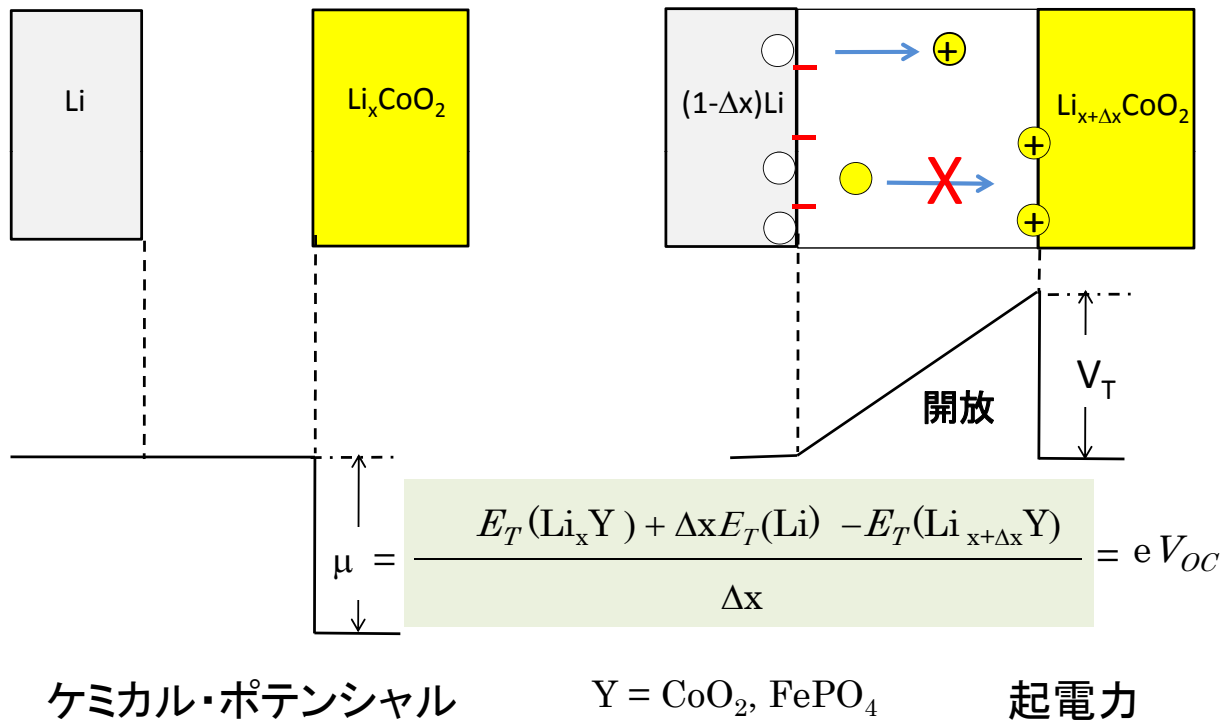
電解層の物性定数：実験値、パラメタ

3. 発熱分布の計算

熱特性に関する物性定数：実験値、パラメタ

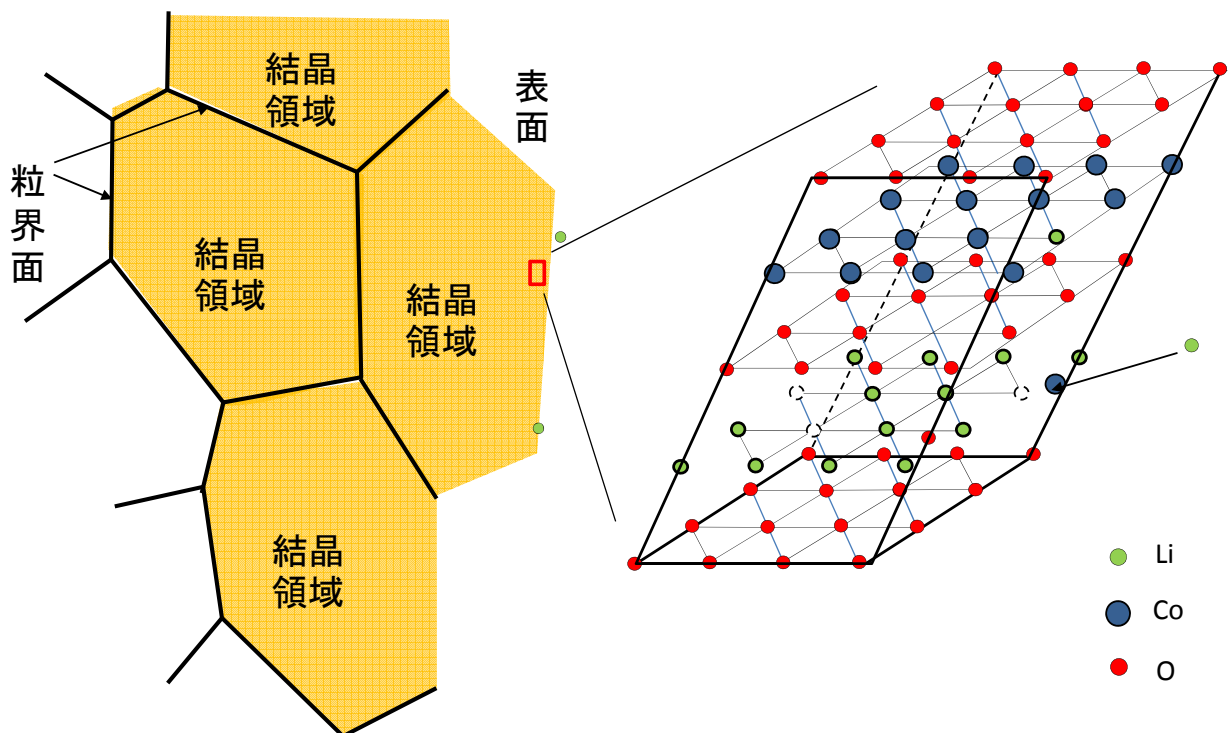
4

起電力



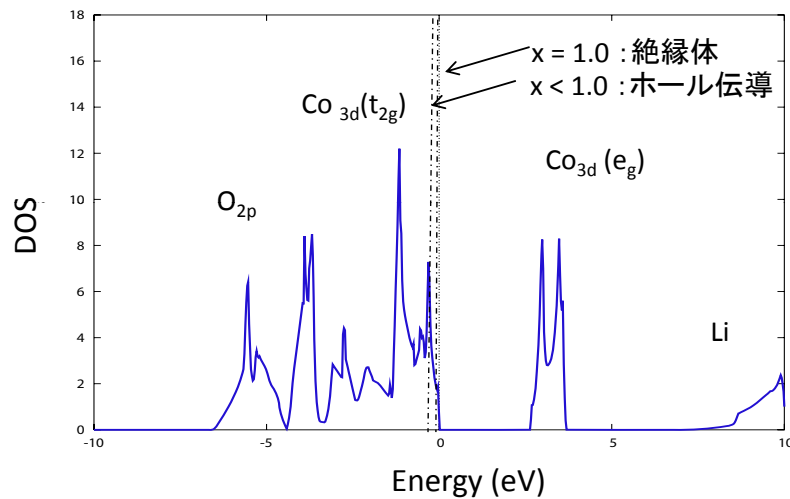
5

正極の構造



6

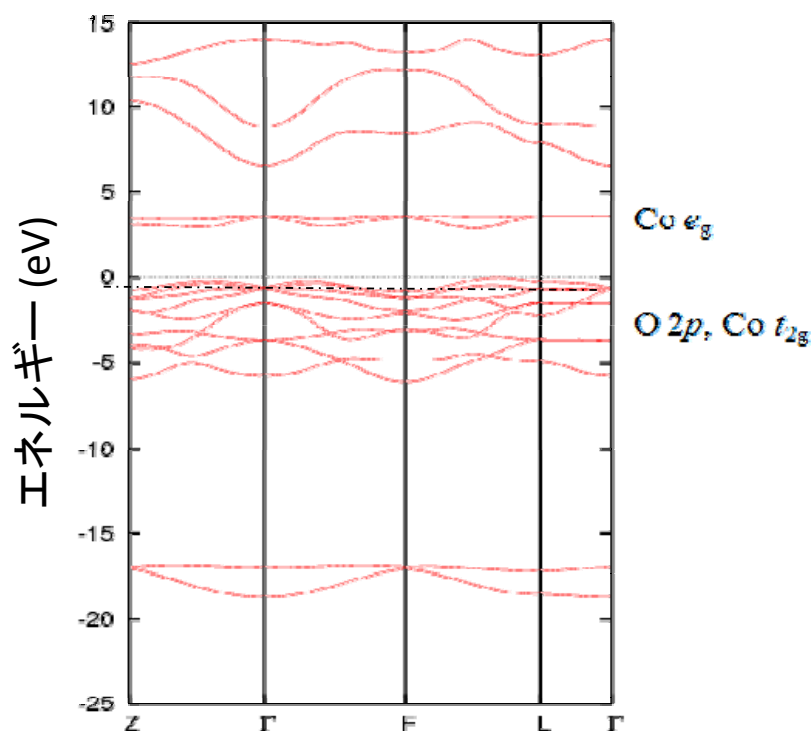
Li_xCoO₂の状態密度



- ・Li は正極内でも常に+1に帯電
- ・X=1: 絶縁体、x<1: Coに電子の流れる空きができる。
- ・正極内の電流はLi イオンの拡散電流ではなくCo上を流れる電子電流
- ・X→1に近づくと正極の内部抵抗は増大する。

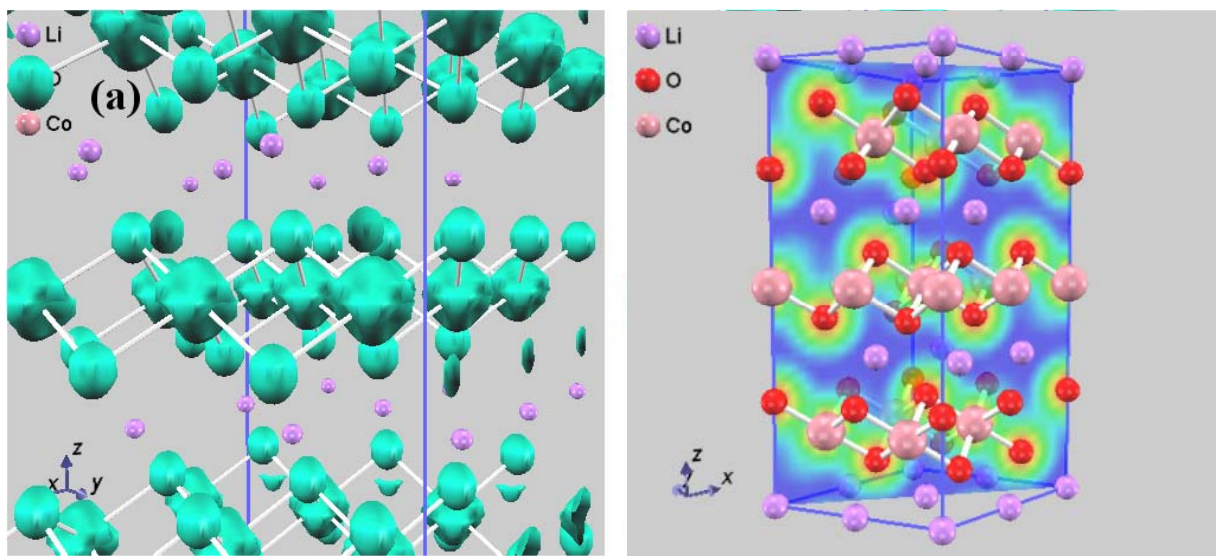
7

Li_xCoO₂のバンド構造



8

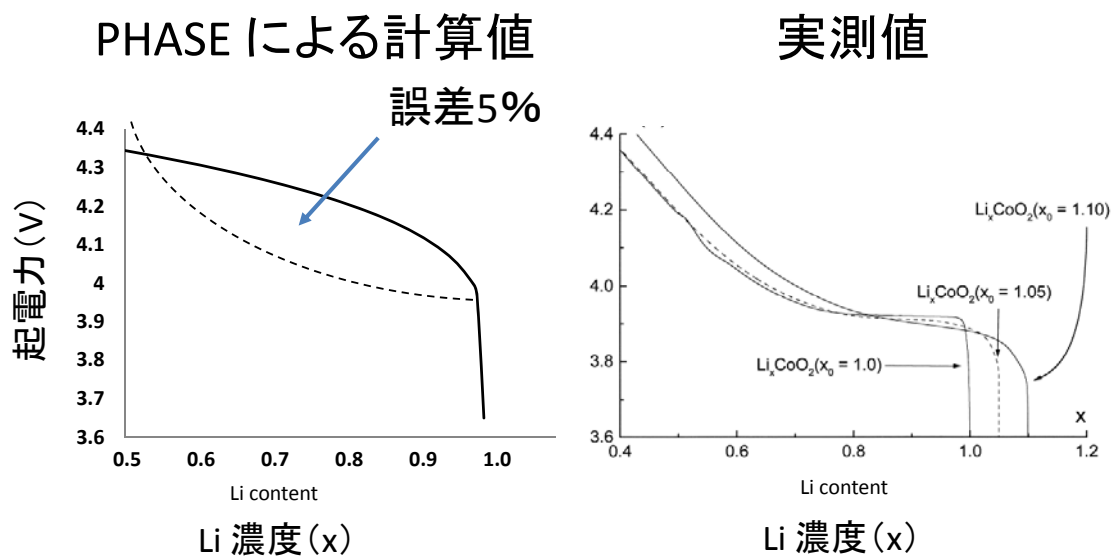
電子の通るパス



電荷密度の等値面
(a)価電子帯上端付近, (b) 全電子密度分布

9

実測値との比較



J. N. Reimers and J. R. Dahn, Journal of Electrochemical Society **139**, 2091 (1992).

10

拡散定数の計算

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

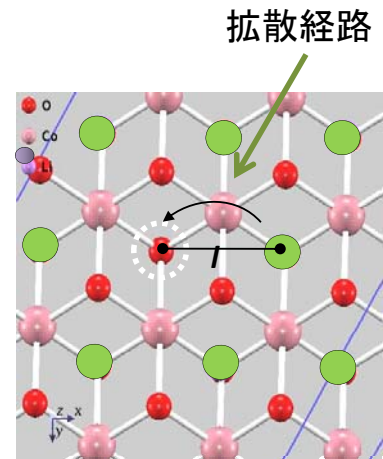
$$1 / \tau \sim \nu e^{-\frac{\Delta E}{kT}}$$

D : 拡散定数

l : τ 時間内に原子がホップする距離

ΔE : 拡散経路の活性エネルギー ①

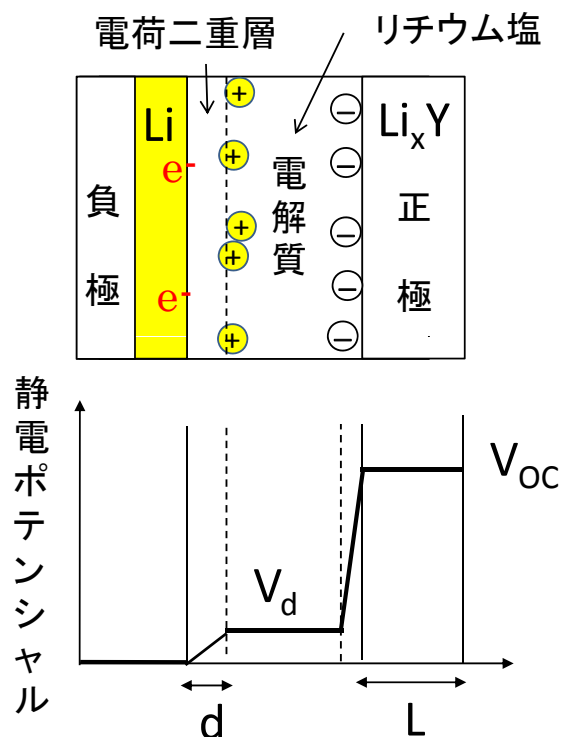
ν : リチウム原子の格子振動数 ②



$$D \sim 1.7 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}, \quad \mu \sim 6 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$$

11

ABaSモデルと計算例



$$Y = \text{CoO}_2, \text{FePO}_4$$

V_{OC} 起電力

V_d 電荷二重層の電位差

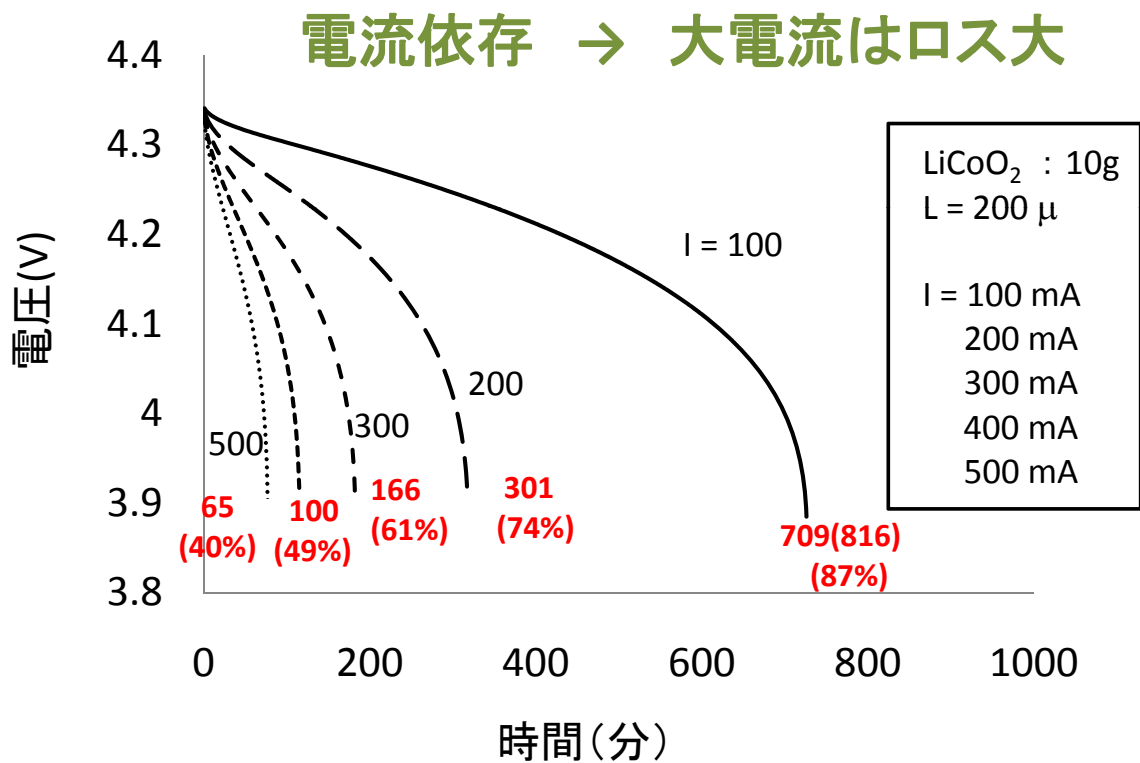
d 電荷二重層厚

L 正極膜厚

L_s 電解層膜厚
(20 μ に固定)

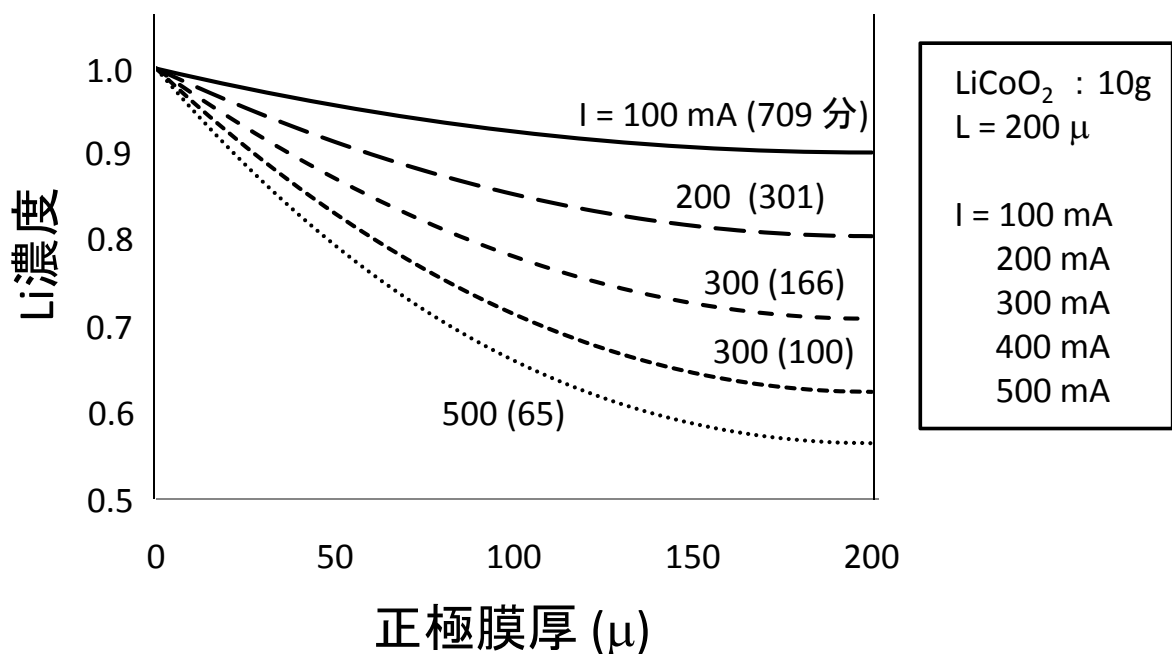
12

連続放電による電圧変化 I



13

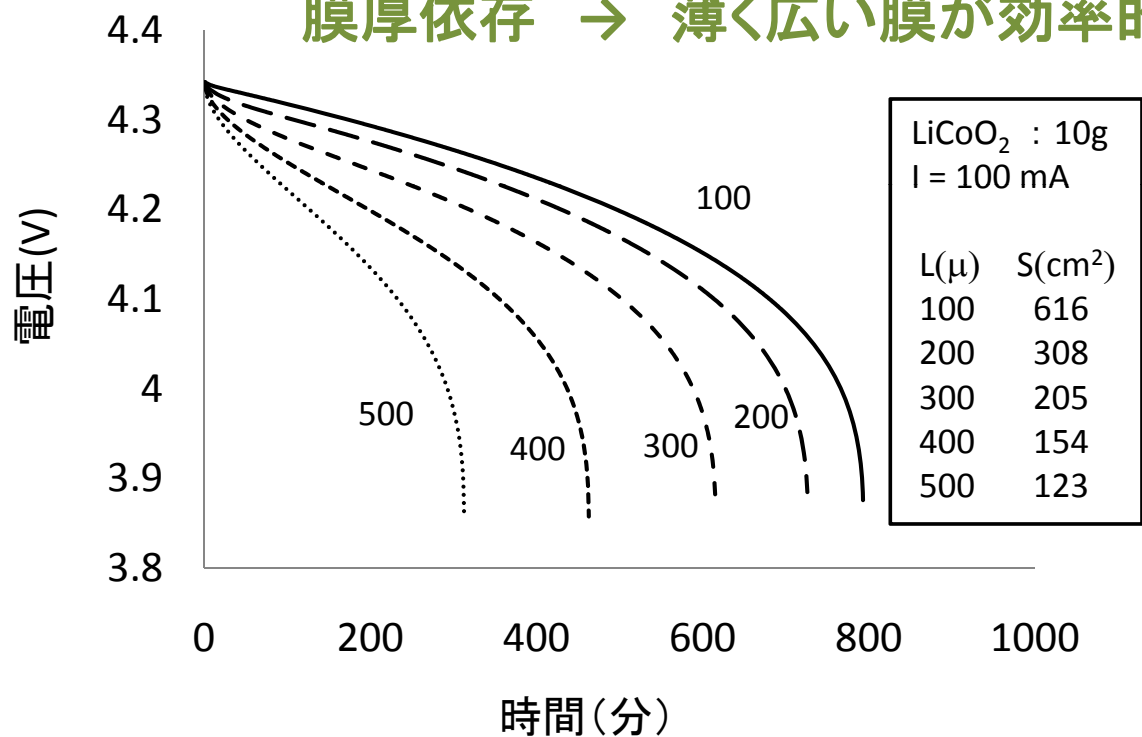
連続放電後の正極中Li 濃度分布



14

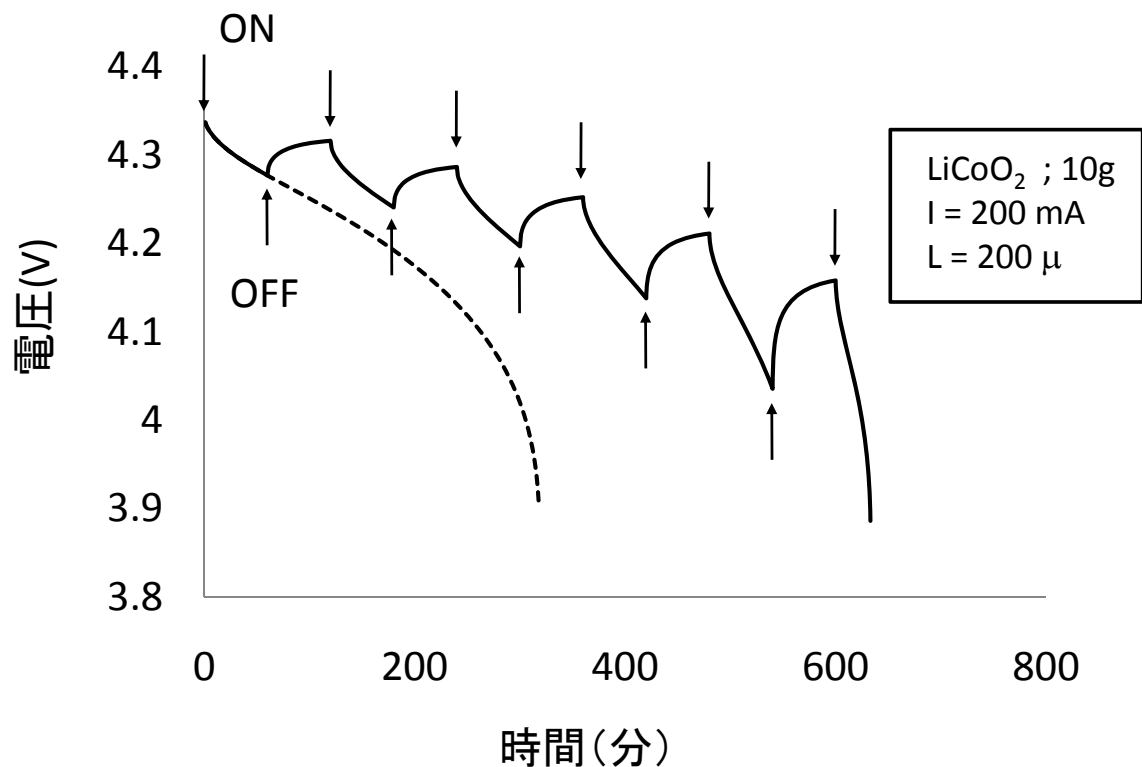
連続放電による電圧変化 II

膜厚依存 → 薄く広い膜が効率的



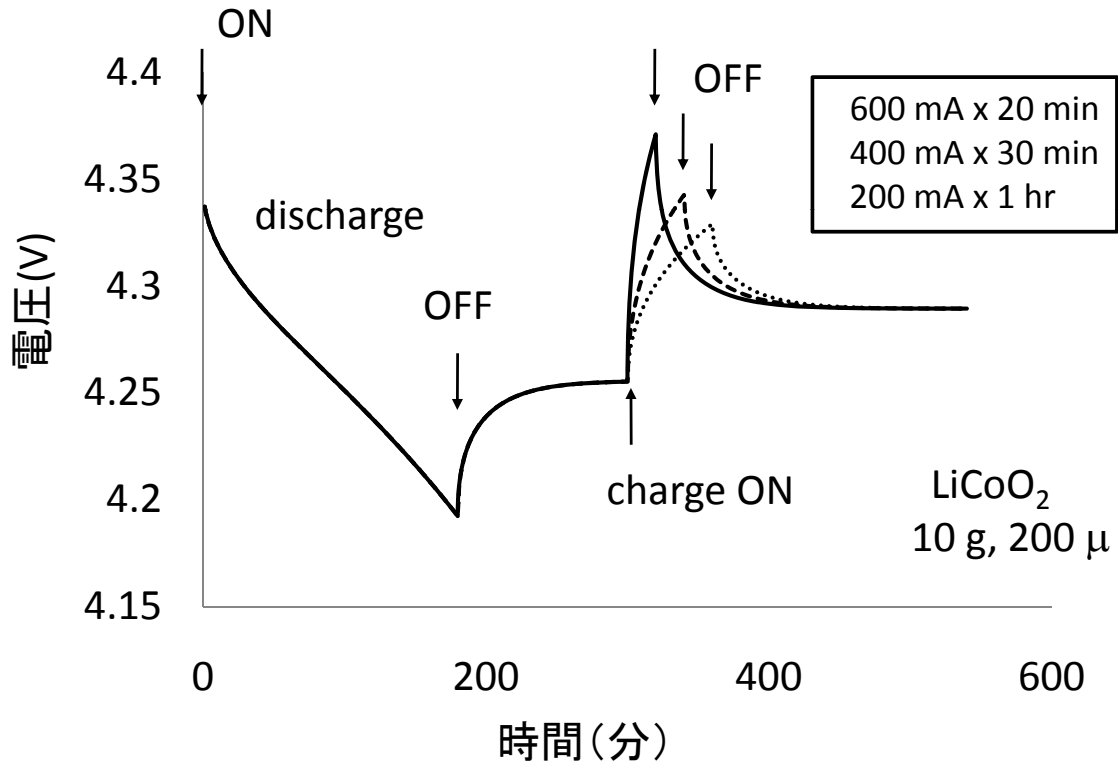
15

断続放電による電圧変化



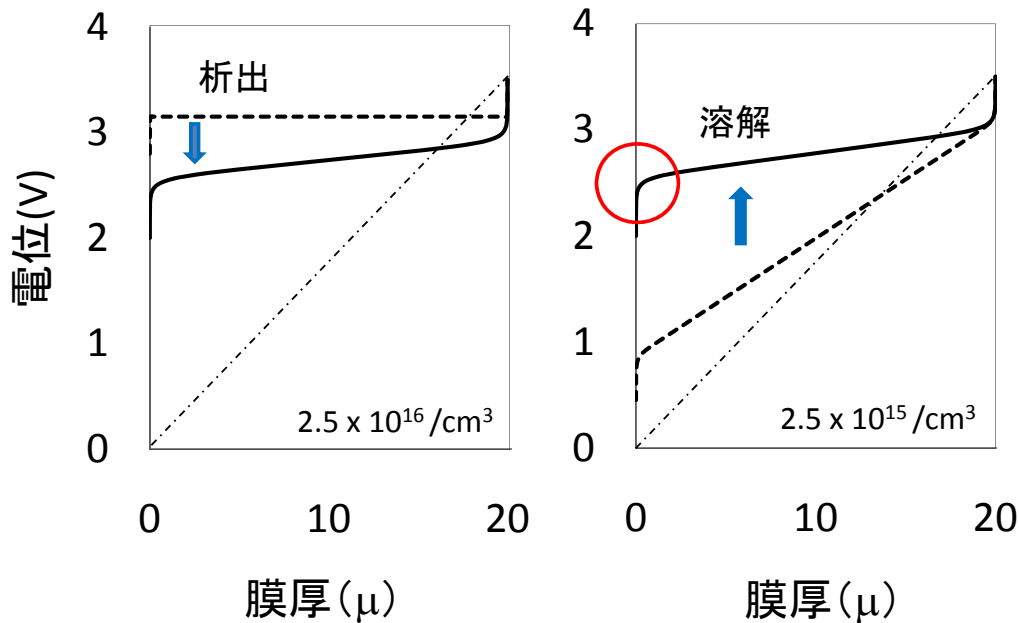
16

充電による電圧変化



17

電解層の電位分布



鎖線
電解層効果
を無視

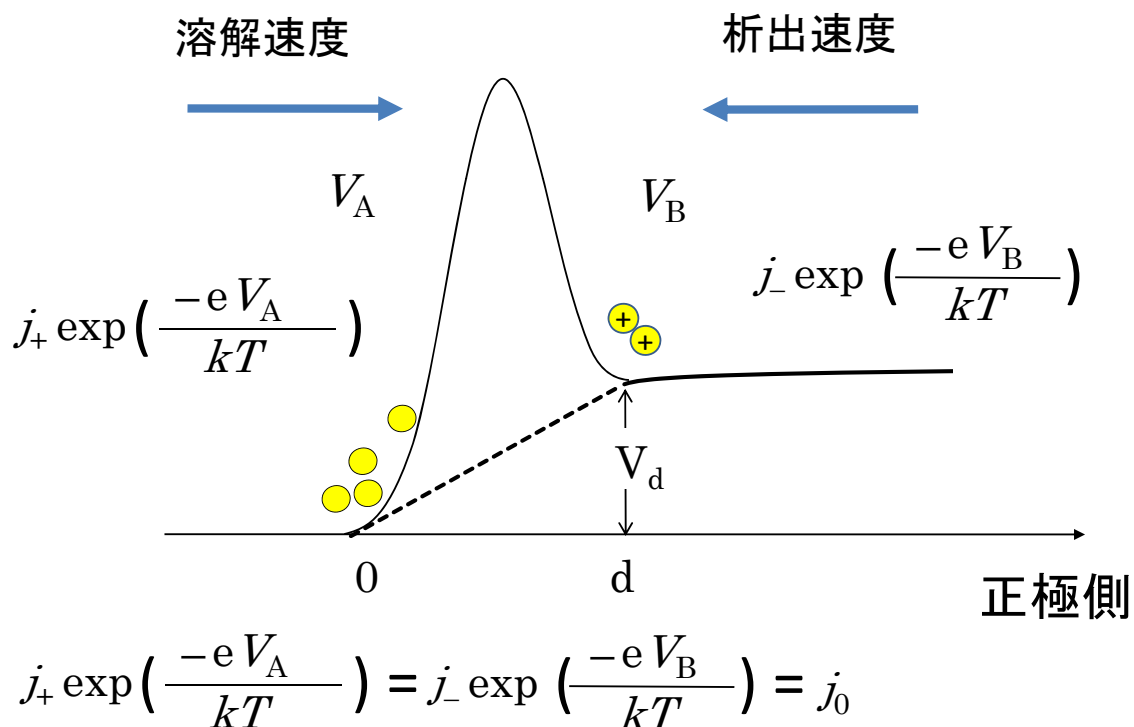
点線
Li塩の分極
効果

実線
溶解・析出
効果含む

$d = 5.0 \text{ \AA}$
 $V_d = 2.0 \text{ V}$

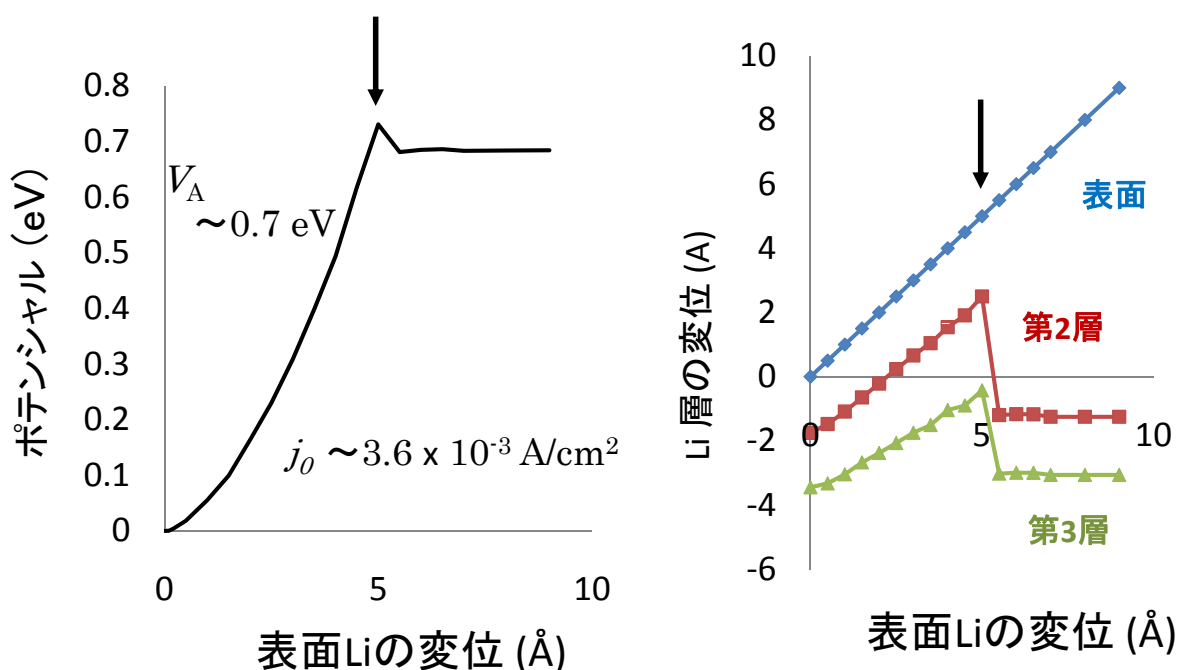
18

電荷二重層の構造(イメージ図)



19

2重層ポテンシャル計算(溶解側)



負極表面のLi原子を中性のまま引き出した場合のポテンシャル変化

20

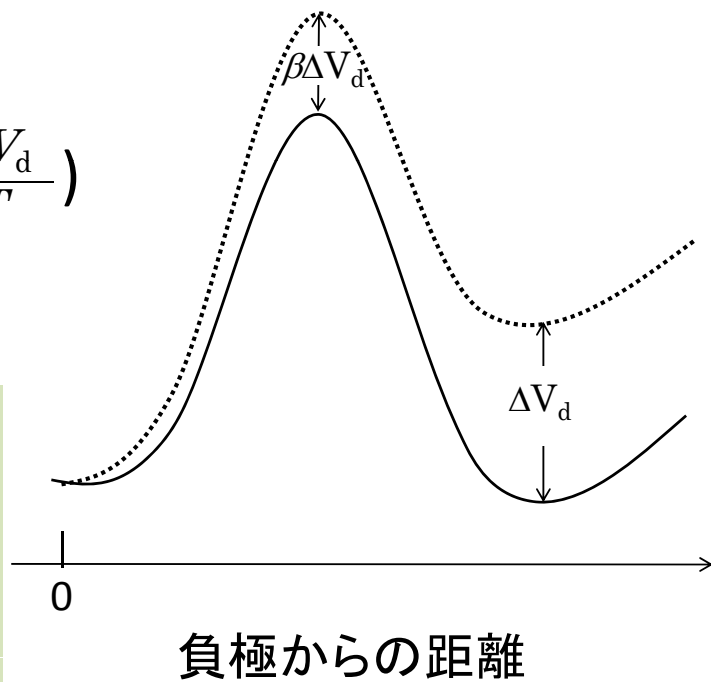
放電中の電荷二重層の電圧降下

$$j = j_0 \exp\left(\beta \frac{e\Delta V_d}{kT}\right) - j_0 \exp\left(-(1-\beta) \frac{e\Delta V_d}{kT}\right)$$

Butler-Volmer

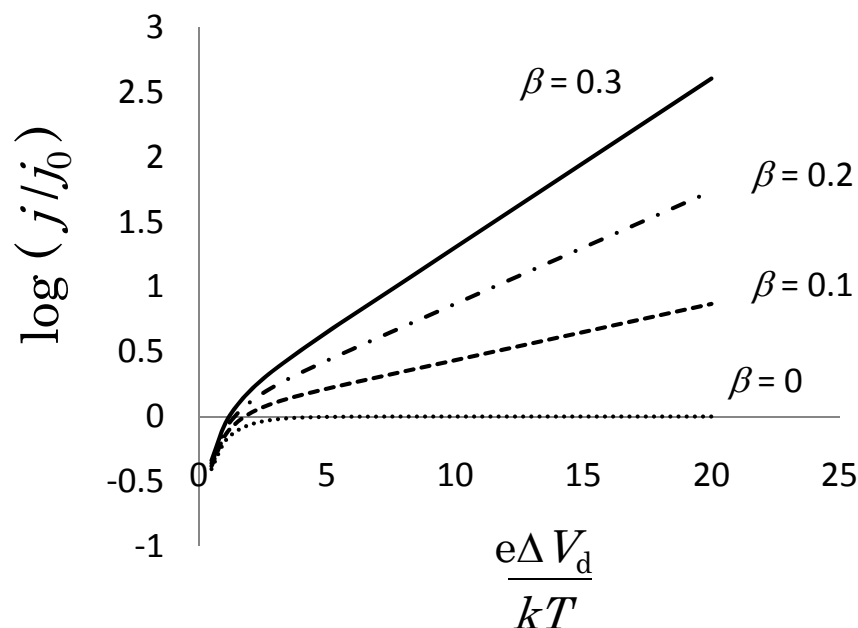
j_0 の計算結果
 $\sim 3.6 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$

電解層での電圧降下
 β の計算は困難 →



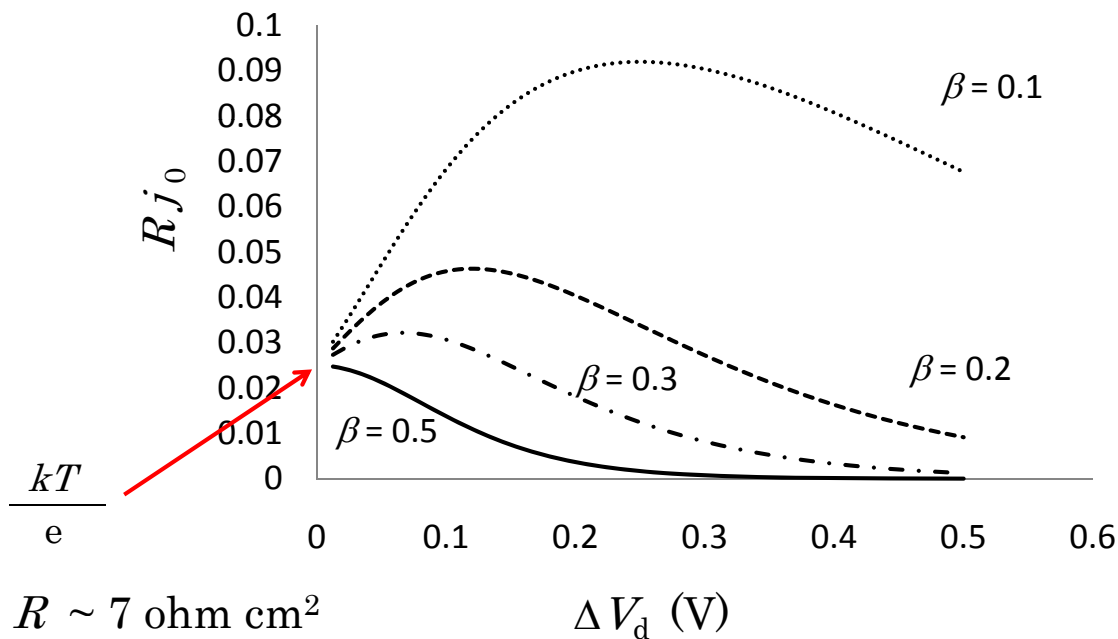
21

負極表面の電圧降下



22

負極表面の内部抵抗



23

正極の内部抵抗

Li_xCoO_2 : 電子電流

移動度 $\mu(x)$ の x 依存性をモデル化

$x \sim 0.5$ では導電体、 x の増大に伴い減少し、 $x = 1.0$ で 0

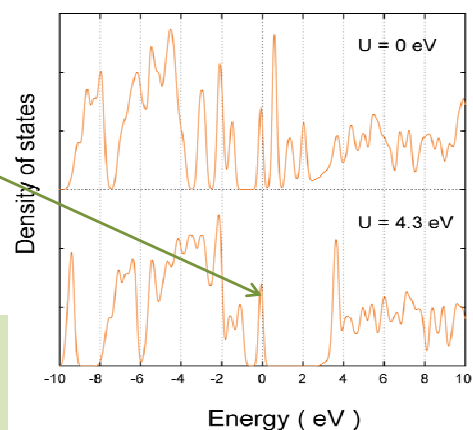
Li_xFePO_4 : 電子移動度 ~ 0

電子の有効質量大のため

Li のイオン伝導とすると

$\rho > 10^5 \Omega \text{ cm}$

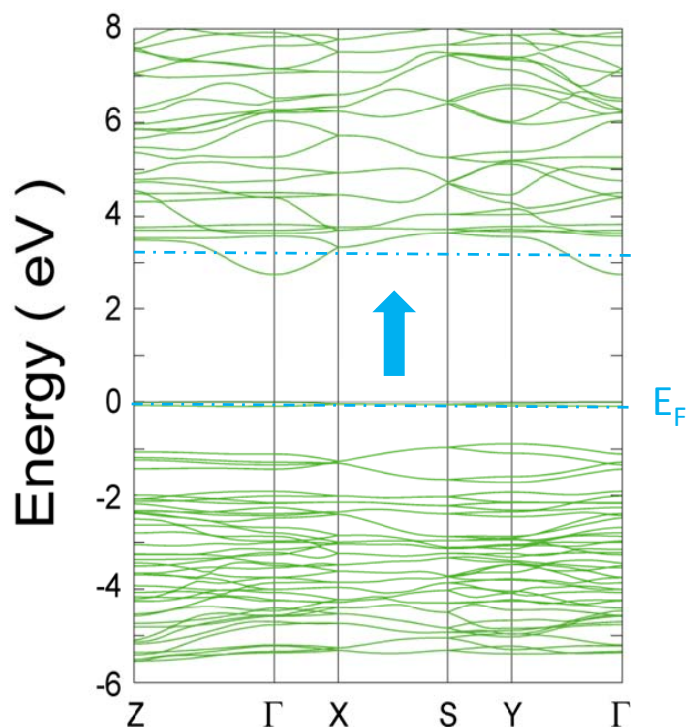
どちらが電流の担い手としても内部抵抗が大きくなりすぎる。電解液の浸入効果



Li_xFePO_4 の状態密度

24

固体電解質に対して Li_xFePO_4 を利用するには



金属ドーピングによって伝導性を持たせる。

酸素欠損の生成によりフェルミ準位を伝導帯まで持ち上げる。

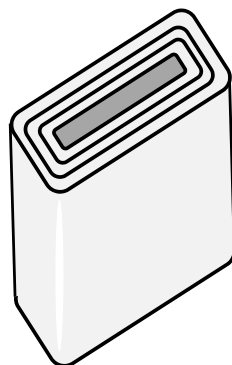
25

熱特性

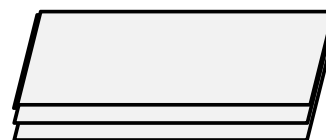
電池の3次元形状に応じた温度分布の解析



円筒型



ボックス型



コンデンサー型

26

放電中の熱収支

Δx の Li^+ が負極から正極に達した場合

1) 電池が外部回路にする仕事は、

$$\Delta x e (V_{OC} - \Delta V) \quad (1)$$

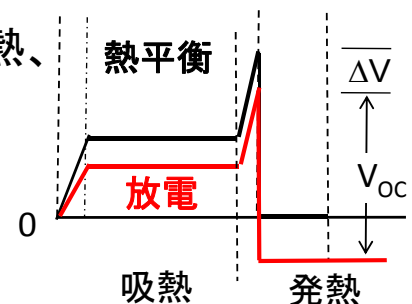
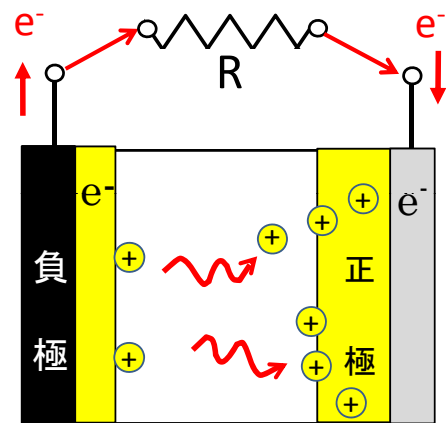
2) 活物質のエネルギー減少量は、

$$\begin{aligned} E_T(\text{Li}_x\text{Y}) + \Delta x E_T(\text{Li}) - E_T(\text{Li}_{x+\Delta x}\text{Y}) \\ = \Delta x e V_{OC} \end{aligned} \quad (2)$$

3) Li^+ は電解質中で $\Delta x e (V_{OC} - \Delta V)$ の吸熱、
正極で $\Delta x e V_{OC}$ の発熱、総発熱量は、

$$\Delta x e \Delta V \quad (3)$$

内部抵抗 $\propto$ 発熱。



27

充電中の熱収支

Δx の Li^+ が正極から負極に達した場合

1) 外部電池が2次電池にする仕事は、

$$\Delta x e V_{out} \quad (1)$$

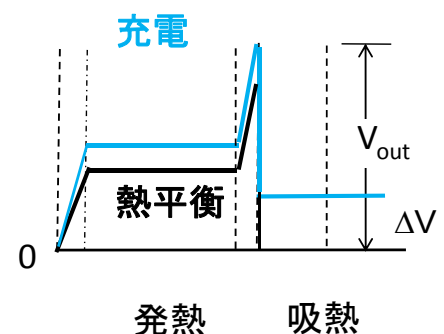
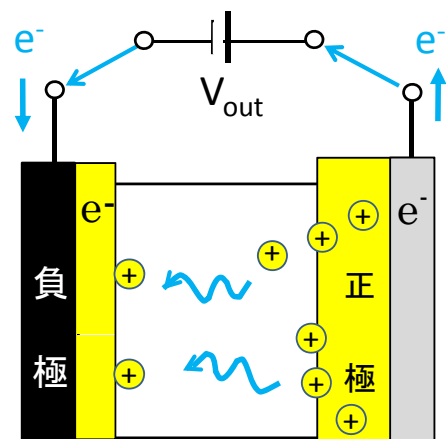
2) 活物質のエネルギー増加量は、

$$\begin{aligned} E_T(\text{Li}_x\text{Y}) + \Delta x E_T(\text{Li}) - E_T(\text{Li}_{x+\Delta x}\text{Y}) \\ = \Delta x e V_{OC} \end{aligned} \quad (2)$$

3) Li^+ は電解質中で $\Delta x e V_{out}$ の発熱、
正極で $\Delta x e V_{OC}$ の吸熱、総発熱量は、

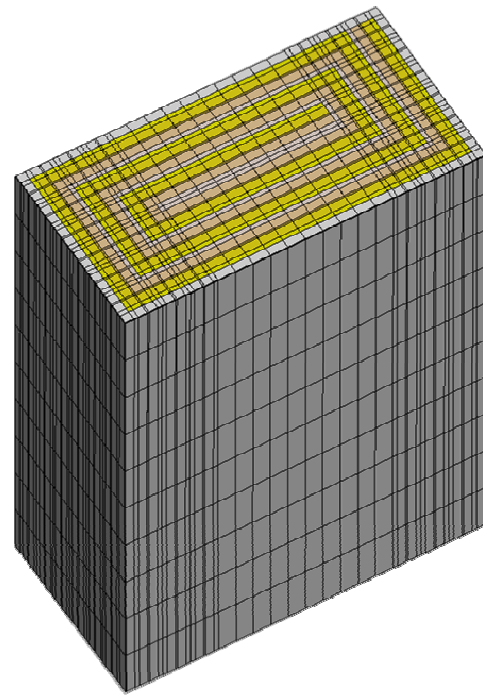
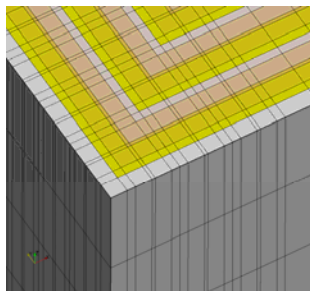
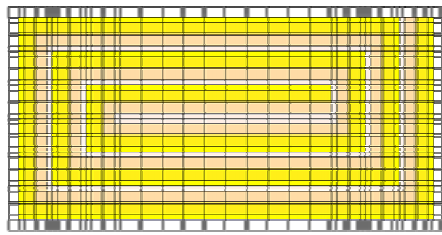
$$\Delta x e (V_{out} - V_{OC}) = \Delta x e \Delta V \quad (3)$$

V_{out} は2次電池の起電力より大



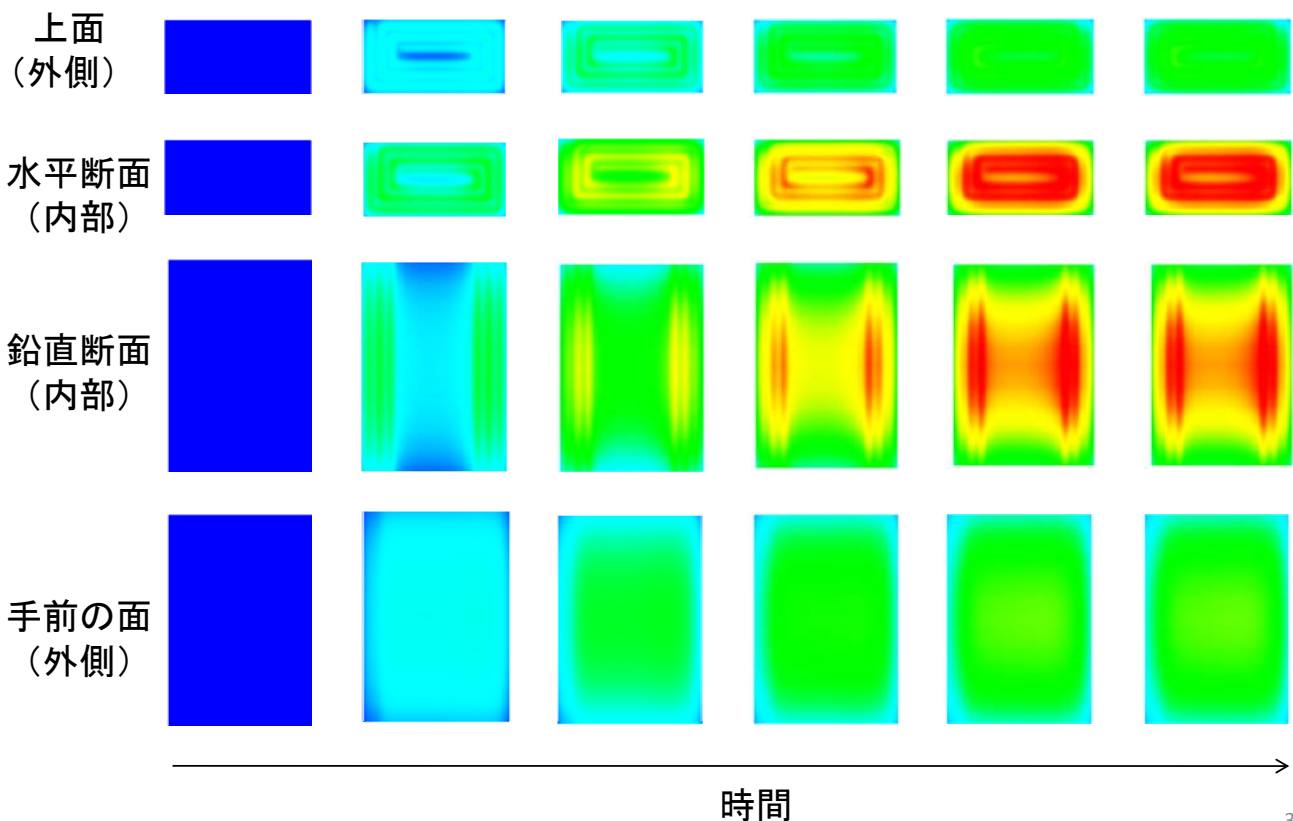
28

ボックス型電池の発熱分布



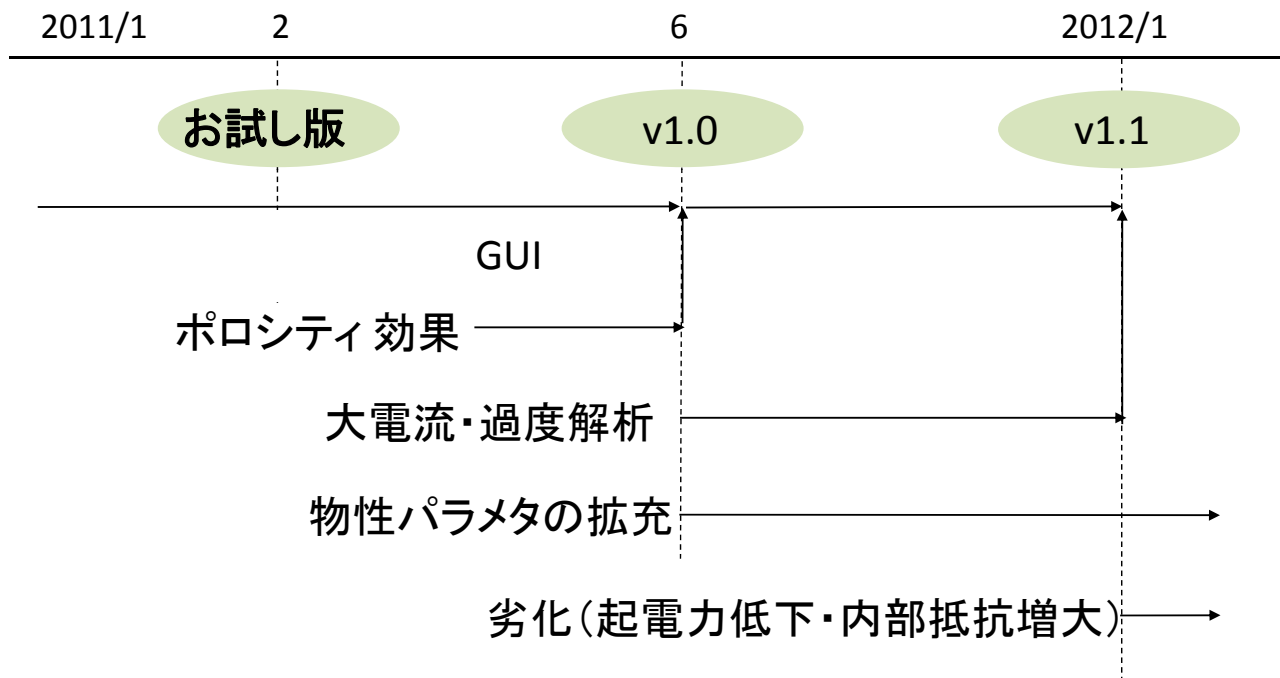
29

ボックス型電池の発熱分布



30

開発スケジュール



31

お試し版について

電解質の内部抵抗, ポロシティ効果を無視

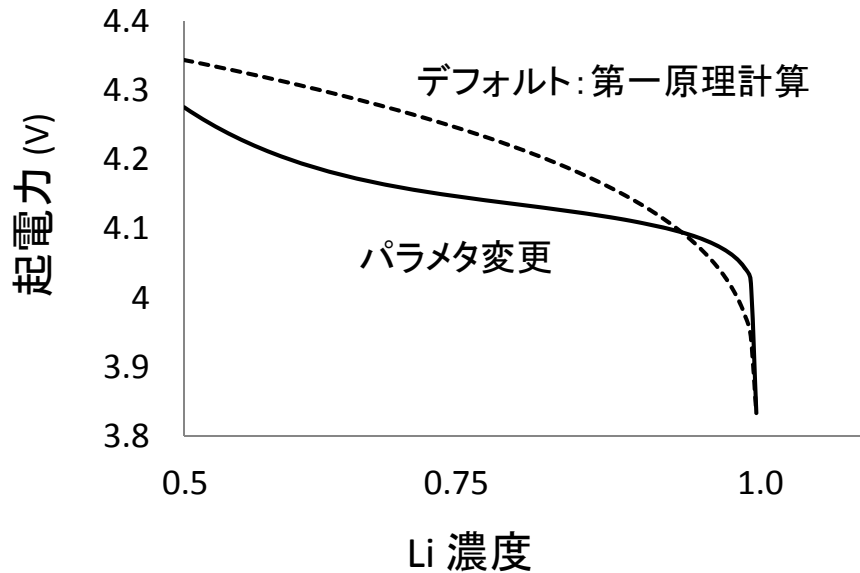
ファイル	機 能
input.data	プログラム制御・電池の形状パラメタ
material.data	LiCoO ₂ の物性定数
abas.exe	ロード・モジュール
v_c.out	V _{OC} のLi濃度依存
c_d.out	正極中Li濃度の膜厚分布
v_t.out	充放電によるV _{OC} の時間依存
ene_balance.out	正極のエネルギー・バランス詳細解析
continue.data	継続計算用データ

32

起電力のフィッティング

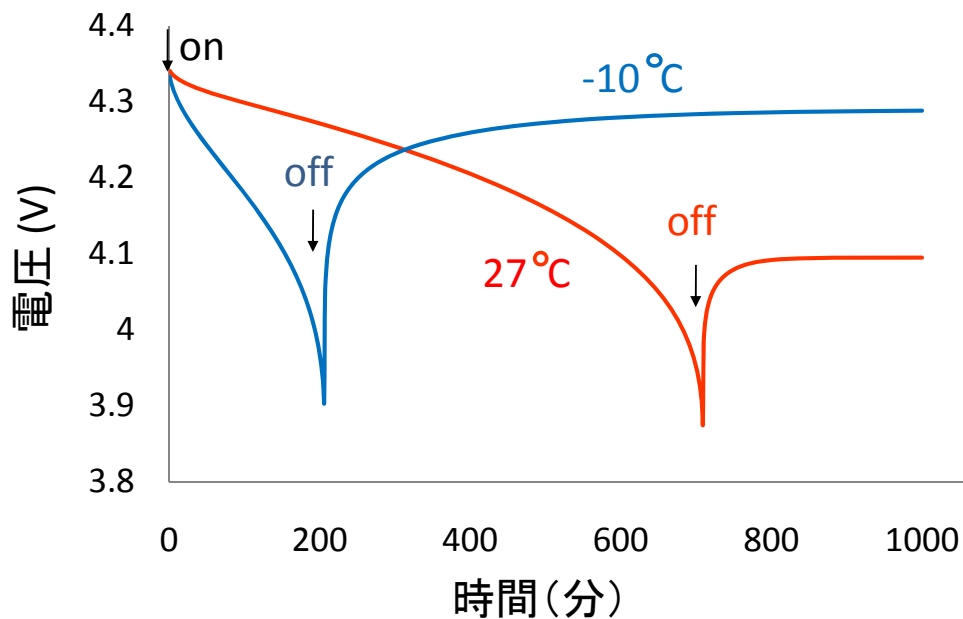
material.data : vo, v1, b1, v2, b2

$$V = V_0 + V_1^{b1} + V_2^{b2}$$



33

-10°C の電池特性



汎用車: 正極の膜厚小、面積大

寒冷地用特殊車(雪上車など): バッテリーを2倍用意、交互に使用

34

ene_balance.out の出力

①	②	③	④	⑤	⑥	⑦
1.0	0.501	0.5123	1.40936	1.41015	0.00079	0.00017
2.0	0.501	0.5174	1.40879	1.40991	0.00112	0.00025
3.0	0.502	0.5214	1.40835	1.40973	0.00138	0.00030
4.0	0.502	0.5247	1.40798	1.40959	0.00161	0.00034
5.0	0.503	0.5276	1.40765	1.40945	0.00180	0.00038
6.0	0.504	0.5302	1.40735	1.40933	0.00198	0.00042
7.0	0.504	0.5326	1.40708	1.40921	0.00214	0.00046
8.0	0.505	0.5349	1.40682	1.40910	0.00228	0.00049
9.0	0.506	0.5370	1.40657	1.40902	0.00244	0.00052
10.0	0.506	0.5390	1.40634	1.40892	0.00258	0.00054

①時間(分) ②平均Li濃度 ③Li濃度/界面

④外部回路にする仕事(mW/cm²) ⑤内部エネルギー減少率(mW/cm²)

⑥ 発熱:⑤-④(mW/cm²) ⑦エントロピー発熱 (mW/cm²)

35

	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦
放電	700.0	0.929	0.9942	1.28308	1.32964	0.04657	0.02279
	701.0	0.930	0.9948	1.28169	1.32932	0.04762	0.02292
	702.0	0.931	0.9954	1.28019	1.32899	0.04880	0.02304
	703.0	0.931	0.9960	1.27855	1.32864	0.05009	0.02317
	704.0	0.932	0.9967	1.27672	1.32839	0.05167	0.02328
	705.0	0.932	0.9973	1.27466	1.32804	0.05338	0.02342
	706.0	0.933	0.9979	1.27226	1.32769	0.05543	0.02356
	707.0	0.934	0.9985	1.26933	1.32733	0.05800	0.02371
	708.0	0.934	0.9991	1.26541	1.32704	0.06163	0.02384
	709.0	0.935	0.9997	1.25876	1.32670	0.06793	0.02396
開放	710.3	0.935	0.9882	0.00000	0.02908	0.02908	-0.01117
	711.3	0.935	0.9837	0.00000	0.02355	0.02355	-0.00865
	712.3	0.935	0.9804	0.00000	0.02027	0.02027	-0.00726
	713.3	0.935	0.9777	0.00000	0.01786	0.01786	-0.00628
	714.3	0.935	0.9754	0.00000	0.01597	0.01597	-0.00555
	715.3	0.935	0.9734	0.00000	0.01443	0.01443	-0.00496
	716.3	0.935	0.9716	0.00000	0.01311	0.01311	-0.00447
	717.3	0.935	0.9699	0.00000	0.01206	0.01206	-0.00409
	718.3	0.935	0.9684	0.00000	0.01109	0.01109	-0.00374
	1009.3	0.935	0.9350	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000

36

	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦
充電 ↓	1010.3	0.933	0.8970	-4.13767	-4.11372	0.02395	-0.06311
	1011.3	0.931	0.8813	-4.15222	-4.12055	0.03167	-0.06109
	1012.3	0.929	0.8692	-4.16252	-4.12551	0.03701	-0.05964
	1013.3	0.927	0.8590	-4.17072	-4.12953	0.04119	-0.05848
	1014.3	0.926	0.8500	-4.17762	-4.13296	0.04467	-0.05750
	1015.3	0.924	0.8419	-4.18363	-4.13598	0.04764	-0.05665
	1016.3	0.922	0.8345	-4.18898	-4.13864	0.05033	-0.05590
	1017.3	0.920	0.8275	-4.19380	-4.14110	0.05270	-0.05521
	1018.3	0.918	0.8210	-4.19822	-4.14338	0.05484	-0.05458
	1019.3	0.916	0.8149	-4.20230	-4.14550	0.05681	-0.05399
							
	1177.3	0.618	0.4184	-4.37072	-4.29913	0.07159	-0.01270
	1178.3	0.616	0.4164	-4.37130	-4.29991	0.07139	-0.01249
	1179.3	0.614	0.4145	-4.37187	-4.30068	0.07119	-0.01227
	1180.3	0.612	0.4126	-4.37245	-4.30146	0.07099	-0.01206
	1181.3	0.610	0.4107	-4.37302	-4.30220	0.07083	-0.01185
	1182.3	0.608	0.4088	-4.37360	-4.30296	0.07063	-0.01164
	1183.3	0.606	0.4069	-4.37417	-4.30372	0.07044	-0.01143
	1184.3	0.604	0.4050	-4.37474	-4.30449	0.07025	-0.01122
	1185.3	0.603	0.4031	-4.37531	-4.30522	0.07008	-0.01101
	1186.3	0.601	0.4012	-4.37587	-4.30598	0.06989	-0.01080

37



正極エネルギー収支のまとめ

1. 内部エネルギー変化起因: 放電・充電・開放を問わず常に発熱
2. エントロピー変化起因: 放電時では発熱、開放・充電中では吸熱
3. 内部エネルギー発熱は電池のする(される)仕事の～5%
4. エントロピー発熱・吸熱は電池のする(される)仕事の～2%
5. 電解質の内部抵抗による電圧降下が～0.2V (4V x 0.05) 以下になる場合は正極での熱効果も無視できない.

38

2011
1/27



2次電池CADシステム(ABaS)・ 材料設計統合システム(AMDS)紹介セミナー

新製品 材料設計統合システム(AMDS)の概要

アドバンスソフト株式会社
奥野 好成

発表内容

- 1. 材料設計統合システムの全体像
- 2. 計算ソルバー
- 3. 材料設計統合プラットフォームの概要
- 4. 今後の開発予定



1. 材料設計統合システムの全体像

材料設計統合システムの狙い

材料設計シミュレーションの現状

- ・ 我が国での個別のシミュレーションソフトは世界トップレベル
- ・ しかし、統合システム構築で出遅れている。
- ・ よって、材料科学技術分野での競争力低下の危機にある。

次世代材料設計支援システム開発が望まれる。

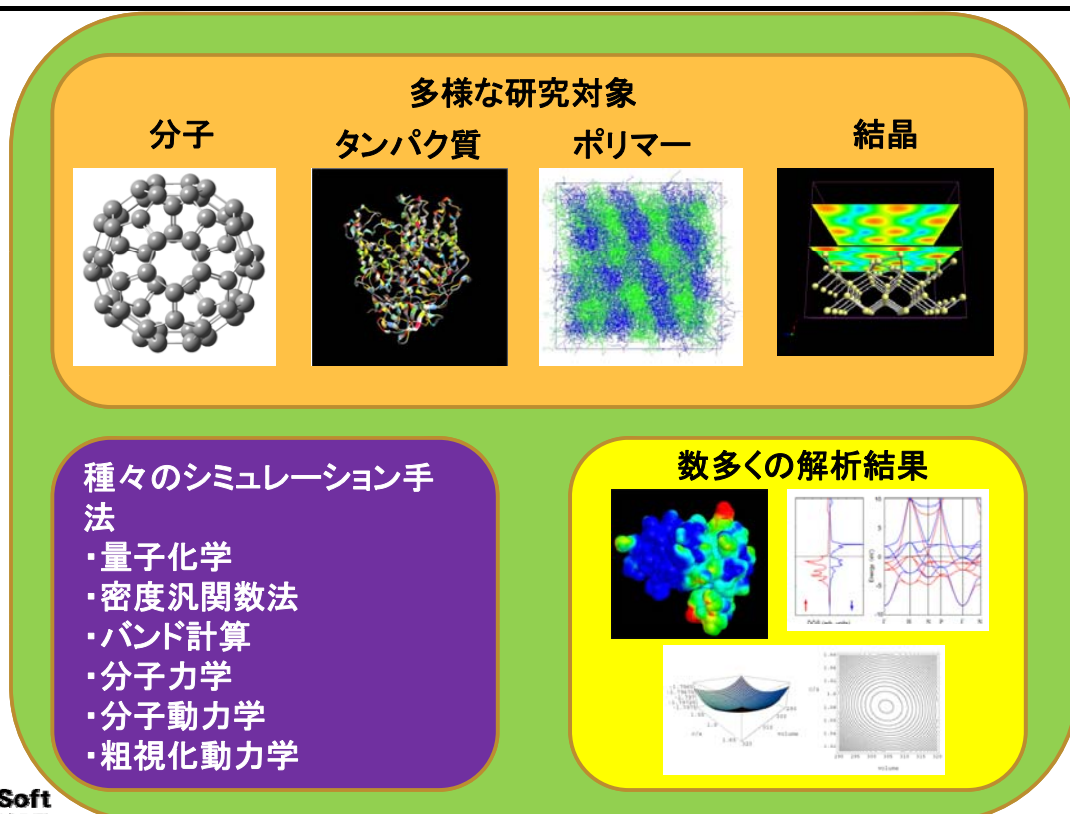
次世代材料設計支援システム開発の狙い

- ・ 種々のシミュレーションソフトを統合的に利用可能に！
- ・ 純国産の統合システム構築
- ・ 機能材料、生体物質、エネルギー利用材料の研究開発に貢献



3

材料設計統合システムの思想

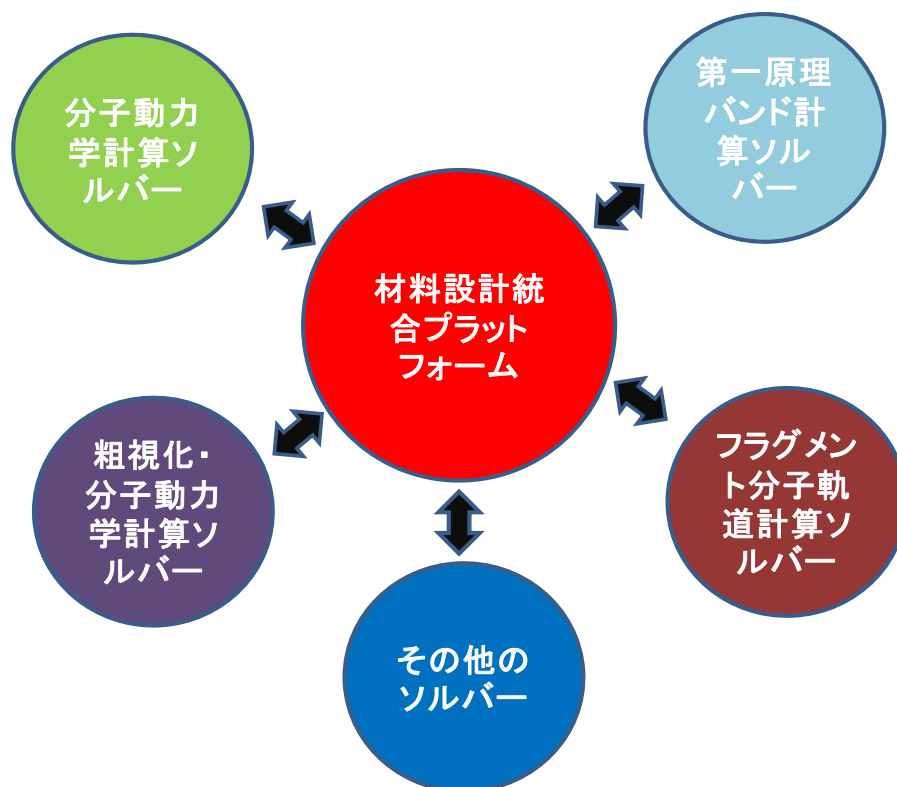


一つの統合システムであらゆる解析を容易かつ高速に行う



4

材料設計統合システムの模式図



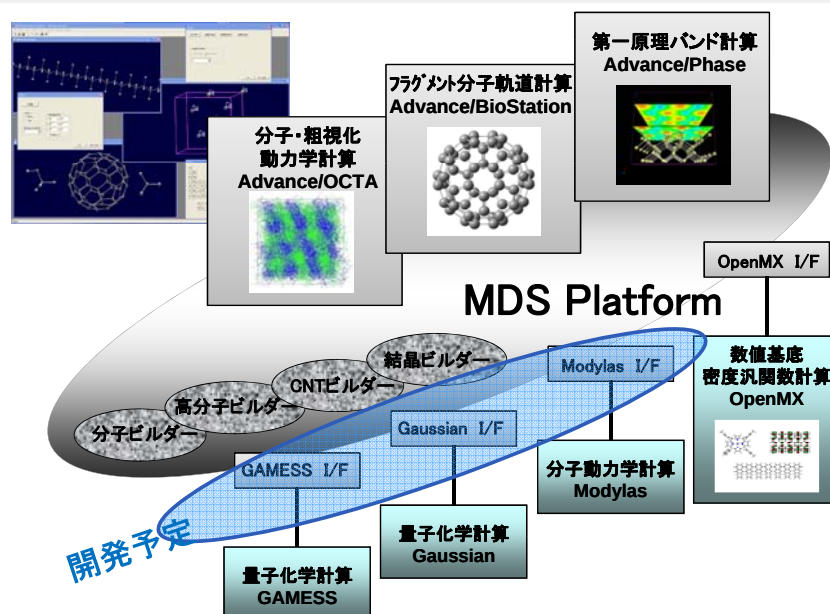
5

材料設計統合システムの全体像

材料設計統合システム

新製品

Advance/Material Design System



6

材料設計統合システムの特長

- 種々の手法による計算を1つのプラットフォームで全て実施可能
- 局在数値基底密度汎関数法OpenMXとの入出力インターフェースによる高速な材料設計計算が可能(オーダーN法による高速計算、グラフェンやナノチューブも計算可能、分子の電気伝導計算)
- 高分子フラグメント分割機能によるフラグメント分子軌道法(FMO)の高分子への適用
- 高分子に対するFMO計算とその結果を利用した分子動力学計算による、高分子材料のトータル解析



7

材料設計統合システムのメリット

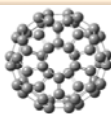
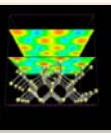
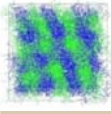
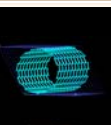
- 異なるシミュレーションソルバー間でモデリングのやりとりが容易になり、統合プラットフォームの利用法のみマスターすれば多数のシミュレーションソルバーが容易に利用できるようになる。⇒多様な解析を容易かつ高速に行えるため、材料設計分野での研究開発効率を飛躍的に高めることが期待できる。
- 主要計算ソルバーは、当社が開発に深く関わってきた。⇒計算ソルバー・統合プラットフォームのいずれも開発に関わった人材がサービスを提供することができる。
- 開発者の大半は日本人。⇒サポートサービスに意思疎通容易のメリット。
- 当社のソフトウェアは、欧米のソフトウェアに比べて安価。⇒欧米ソフトウェアに対して価格的に優位。



8

2. 計算ソルバー

現時点で、インターフェイス可能な計算ソルバー

計算手法	イメージ図	ソフトウェア名【開発元】	概要
フラグメント分子軌道計算		ADBS【文科省ITプログラム「戦略的基盤ソフトウェアの開発」及び「革新的ソフトウェアの開発」プロジェクト】	・フラグメント分子軌道法を実装したソフトウェア ・低分子のみならず高分子や生体分子等の巨大分子系も対象 ・分子をフラグメントと呼ばれる小さな原子団に分割して分子軌道計算を行い、結果を加え合わせ、巨大分子の計算を行える。
第一原理バンド計算		Advance/PHASE【文科省ITプログラム「戦略的基盤ソフトウェアの開発」及び「革新的ソフトウェアの開発」プロジェクト】	・平面波-擬ポテンシャルを用いた第一原理計算プログラム ・CASTEPやVASPと同等の機能 ・電子状態計算・構造最適化等が可能 ・高い並列化率とベクトル化率を実現している。
粗視化・分子動力学シミュレーション		Advance/OCTA【経産省・NEDO「高機能材料設計プラットフォームの開発」プロジェクト】	・ポリマー等のソフトマテリアルの計算を行うソフトウェア ・空間スケールごとに異なる計算理論に基づいた複数プログラムで構成され、一つのプラットフォームで統合化されている。
局在数値基底密度汎関数計算		OpenMX【北陸先端大学尾崎先生】	・ナノスケール物質群の局在数値基底による密度汎関数計算 ・オーダーN法による高速計算可能 ・グラフェンやナノチューブも計算可能 ・分子の電気伝導計算可能(IV特性等)



9

計算ソルバーの特徴

計算ソルバー	手法	主な解析対象	メリット
ADBS	フラグメント分子軌道法 量子化学計算手法	低分子、高分子、 タンパク質	フラグメント分割による高速計算 極めて高い並列化効率
Advance/PHASE	密度汎関数法 擬ポテンシャル 平面波基底	金属、絶縁体、半 導体、磁性体、誘 電体、圧電体、 ハーフメタル	精度の高い結果 ハンド計算での信頼性 高い並列化効率
OpenMX	密度汎関数法 擬ポテンシャル 局在数値基底 オーダーN法を装備	低分子、高分子、 タンパク質、結晶、 グラフェン、CNT	局在数値基底による高速化 オーダーN法による高速計算 電流-電圧特性の計算 並列計算可能
Advance/OCTA	分子・粗視化動力学法 原子間ポテンシャル 粗視化ポテンシャル	高分子、液体、樹 脂、プラスチック、 液晶	応力-歪み、ガス拡散、相分 離構造、光学特性、体積弾性 率、ガラス転移温度等の動的 性質に関する解析可能



10

3. 材料設計統合プラットフォームの概要

材料設計統合プラットフォームの機能

分子ビルダー	マウスクリック操作による3次元分子構造の構築機能、水素を付加した原子やフラグメント単位での分子構築機能、結合距離や原子位置のクリック操作での容易な変更機能、3次元分子構造の拡大・縮小・並進・回転による容易な構造確認機能
結晶ビルダー	格子定数や座標入力による結晶構造構築機能、構造データベースから入手できるCIFファイル形式の読込によるブラベー格子での結晶構造表示機能、ブラベー格子から基本格子への自動変換機能、SuperCell の容易な構築機能
高分子ビルダー	モノマーからポリマーの構築機能(ホモポリマー等に対応)、高分子のフラグメント分子軌道計算に必要なフラグメント分割機能
CNTビルダー	カイラル指数入力によるカーボンナノチューブ構造の自動構築機能(アームチェア型、ジグザグ型以外にも対応)
計算ソルバーインターフェイス	分子・結晶・高分子ビルダーで構築した分子構造で計算条件を指定する機能、計算入力ファイルの構築機能、計算入力ファイルによる計算の実行機能、計算の出力ファイルから構造を読み取り3D構造を表示させる機能、Dreidingポテンシャル等の分子動力学パラメータ自動設定



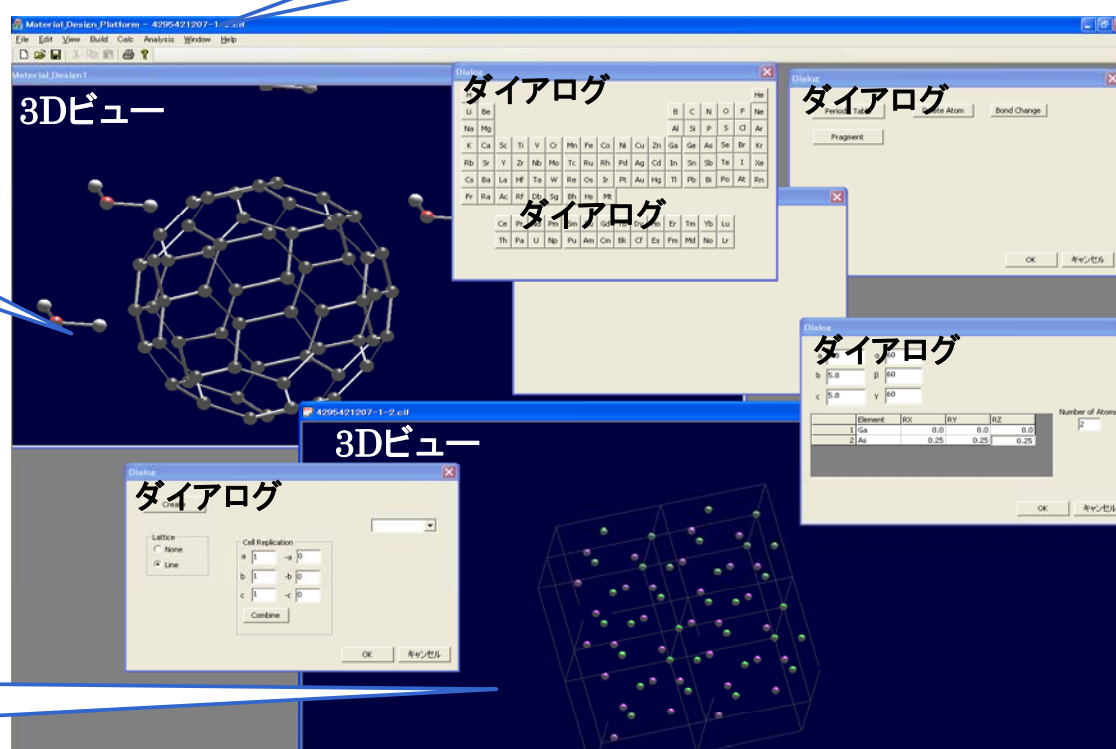
11

画面構成

設定項目の選択

回転・拡大・移動・分子描画

回転・拡大・移動・分子描画



12

分子ビルダー

分子描画ビューウィンドウ

分子ビルダーダイアログ

結合次数・距離操作ダイアログ

置換基・官能基ダイアログ

周期律表ダイアログ

各原子の結合情報ダイアログ



13

結晶ビルダー

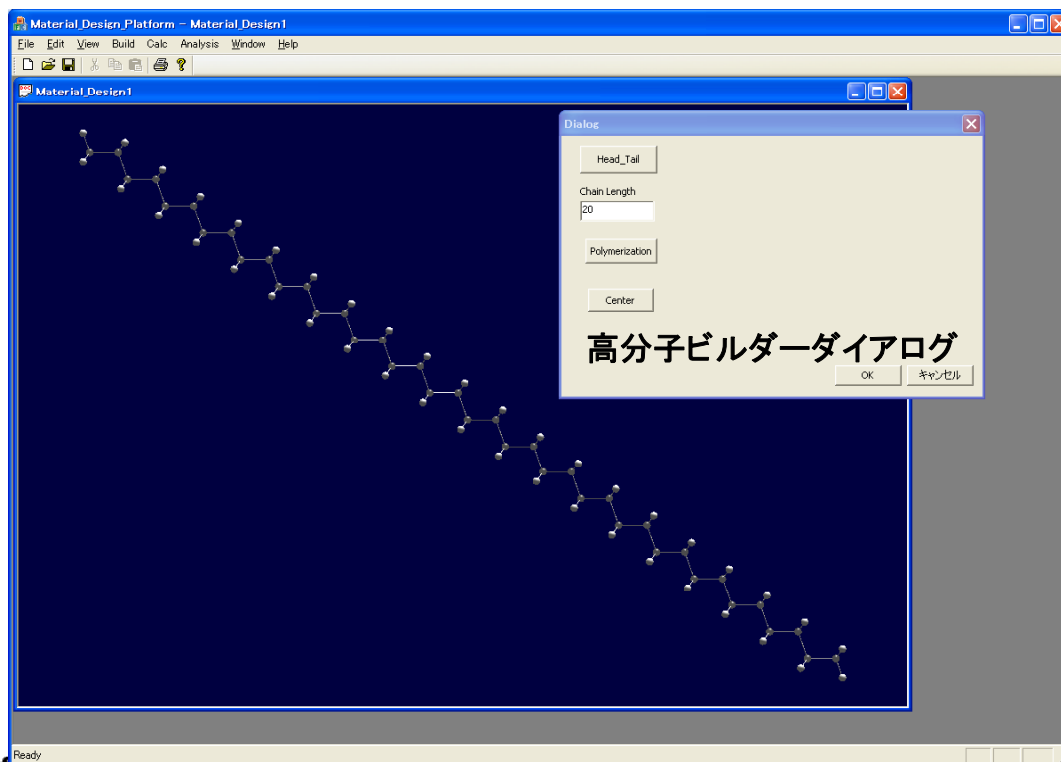
CIFファイルを読み込、結晶構造を表示

結晶ビルダーダイアログ

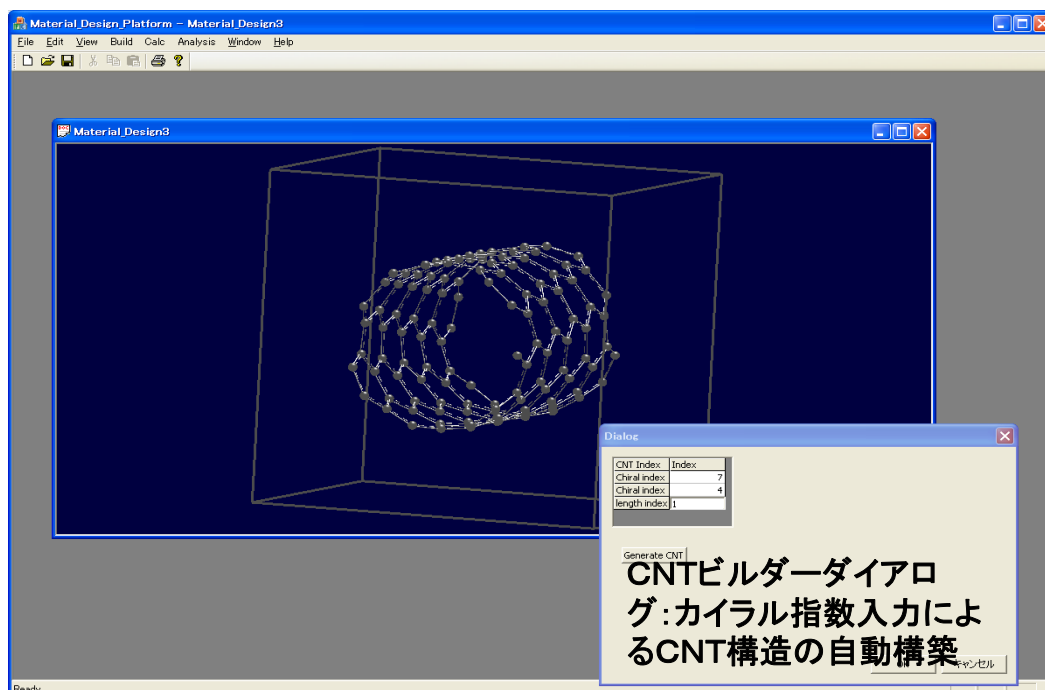
結晶情報入力ダイアログ
格: 格子定数等の入力



高分子ビルダー

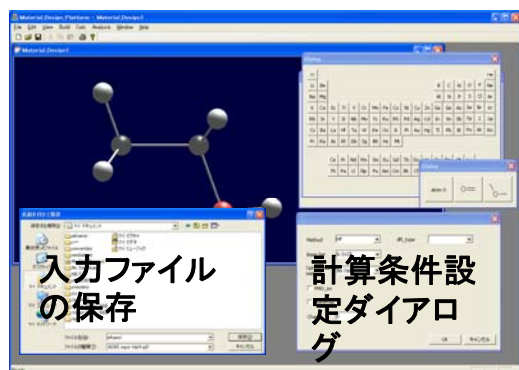


CNTビルダー

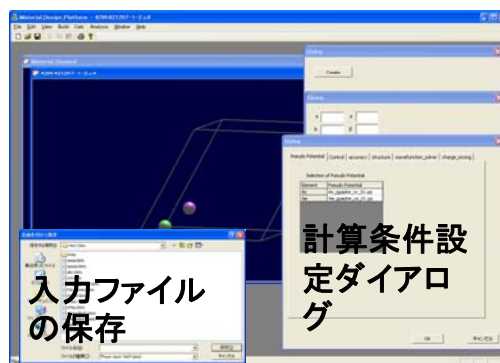


インターフェイス: 計算条件設定

ADBS



Advance/PHASE



Advance/OCTA



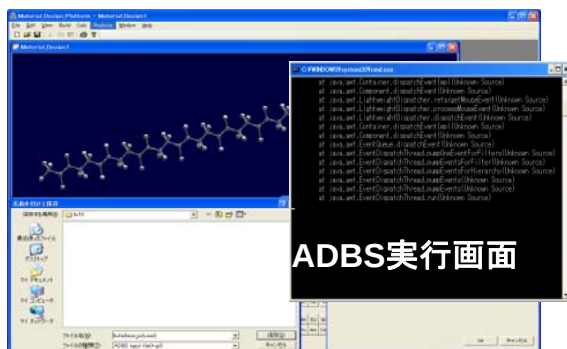
OpenMX



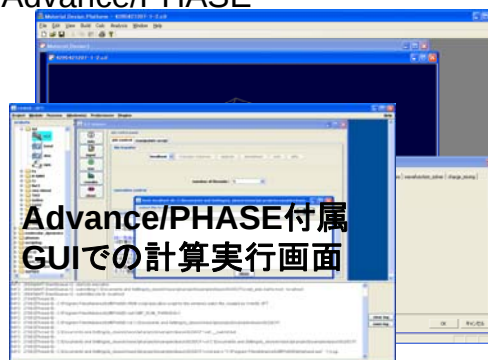
17

インターフェイス: 計算の実行

ADBS



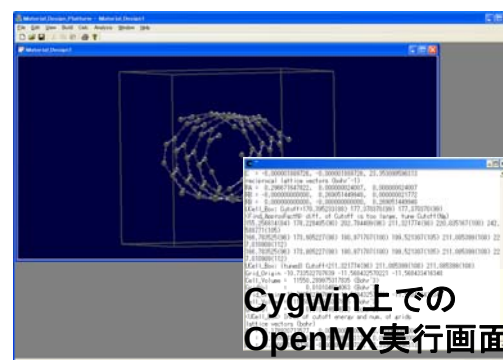
Advance/PHASE



Advance/OCTA



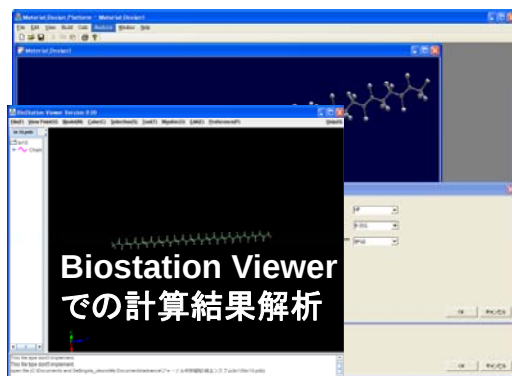
OpenMX



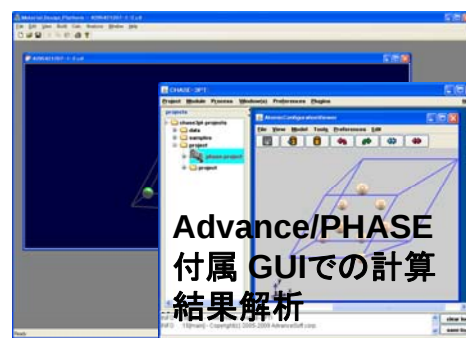
18

インターフェイス: 計算結果解析

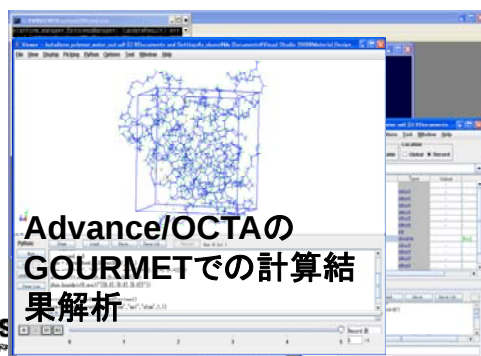
ADBS



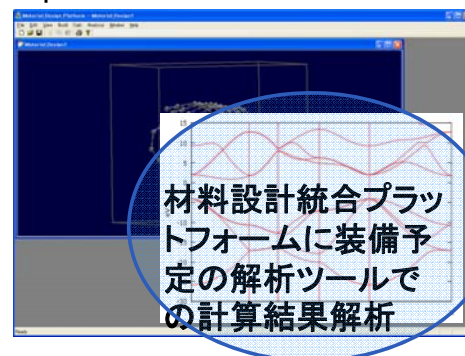
Advance/PHASE



Advance/OCTA



OpenMX



開発中

19

4. 今後の開発予定

- 高分子フラグメント分割の手動設定機能
- 結晶表面構築と表面上への分子の配置機能の整備
- Amber、UFF、粗視化ポテンシャルの整備
- OpenMXの解析機能の整備
- Modylas、Gaussian09、GAMESSとのインターフェイスの整備

警告

この本資料に収録されている文章および内容については、ご自身のために役立てる用途に限定して無料配布しています。

この本資料を、販売、オークション、その他の目的で利用するには、著作権者の許諾が必要になります。

この本資料に含まれている内容を、その一部でも著作権者の許諾なしに、複製、改変、配布を行うことおよびインターネット上で提供する等により、一般へ送ることは法律によって固く禁止されています。

2次電池CADシステム Advance/BatteryDesignSystem ・

材料設計統合システム Advance/MaterialDesignSystem 紹介セミナー

－ お問い合わせ －

アドバンスソフト株式会社 営業本部 営業第2課 木部
〒107-0052 東京都港区赤坂 1-9-20 第16 興和ビル南館 7F
TEL: 03-5570-1689 FAX: 03-5570-1684 E-mail: office@advancesoft.jp
URL: <http://www.advancesoft.jp/>

2011 年 1 月 27 日

主催: アドバンスソフト株式会社

© Copyright 2011 Advancesoft All rights reserved. No reproduction without written permission.

