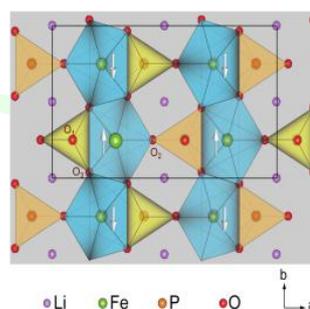
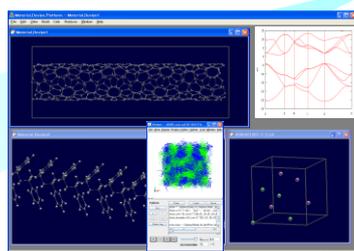


新製品紹介セミナー 2011/6/30

～リチウム2次電池、 材料設計統合システムのご紹介～

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 常務 松原 聖
13:40～ 14:50 (70分)	「リチウム2次電池シミュレータ(ABaS) ～モデルと実演～」 アドバンスソフト株式会社 技師長 宇田 毅
14:50～ 15:00	** 質疑応答 (10分) **
15:00～ 15:10	** 休憩 (10分) **
15:10～ 16:10 (60分)	「材料設計統合システム(AMDS)を利用した事例紹介」 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
16:10～ 16:20	** 質疑応答 (10分) **
16:20～ 16:40 (20分)	「製品体系と価格」 アドバンスソフト株式会社 営業部 営業第1課 藤原 真理子 ** 全体質疑応答 **



2次電池CADシステム

Advance/BatteryDesignSystem

ABaS Version 1.0

アドバンスソフト株式会社
技師長 宇田 毅

目次

1. はじめに
特徴、設計方針
2. 計算モデル
モデルと適用限界
3. プログラム構造とジョブフロー
4. 計算事例
電流依存、膜厚依存、温度依存
充放電時の発熱・吸熱、ポロシティ効果
SEI 被覆効果
5. 開発計画

特色

物理量の第一原理計算による導出

- ① 起電力、② 電極の拡散定数
- ③ 負極表面層の内部抵抗

適用限界

準定常解析(各時刻での電池内の電流値は一定)

設計方針

電流値を独立変数に、各パーツを独立に解く

プログラム構造とジョブ・フロー

電気特性解析

abas.exe

heat00.data

abas_design.exe

積層型



温度分布解析

Heat01.data

Heat02.data

Heat03.data



ボックス型

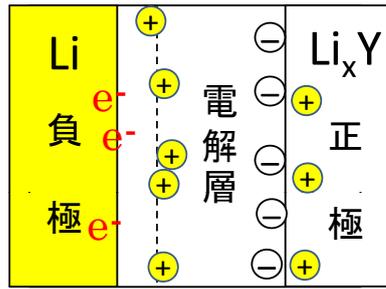
abas_heat.exe



円筒型

電池の構造と計算モデル

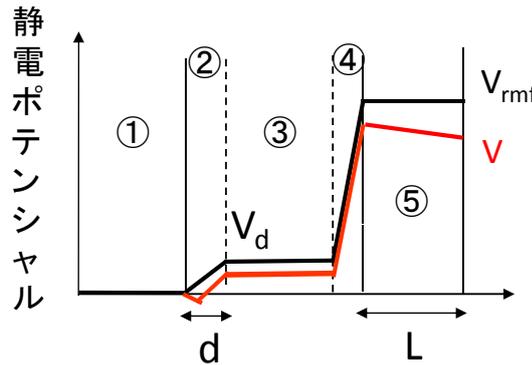
5個のパーツでの抵抗値から全電池の抵抗を求める



③ 電解層
抵抗~0
電流はイオンが運ぶ

① 負極
Li だけからなる
電流は電子が運ぶ
抵抗~0

② 負極表面
抵抗 Butler-Volmer
公式による
SEI被覆効果



④ 正極表面
抵抗~0

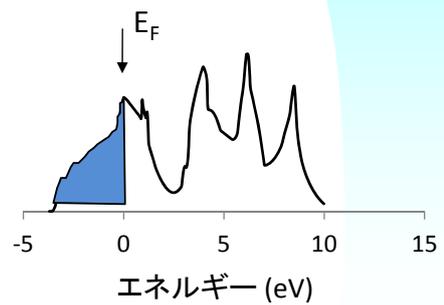
⑤ 正極
Y: CoO₂, FePO₄
電流は電子が運ぶ
ポララス度重要
抵抗 大

負 極

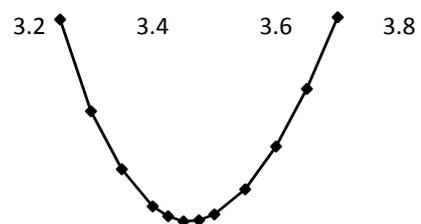
Li 単体からなる

電流の担い手は電子

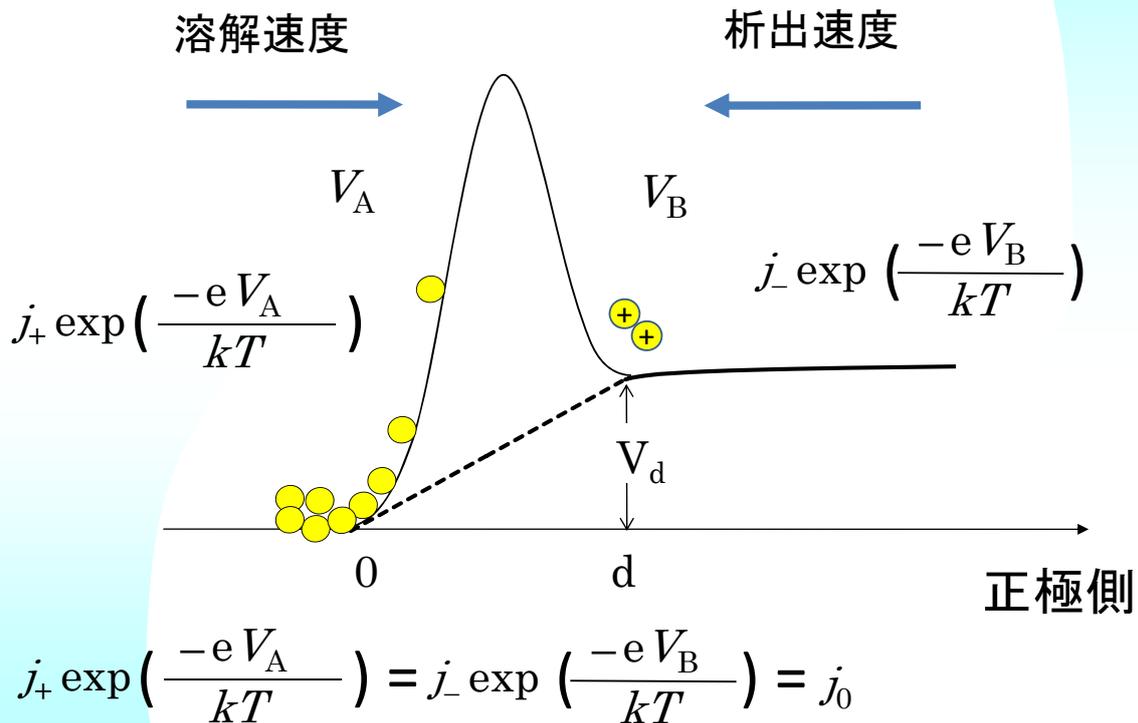
内部抵抗への寄与を無視



	PHASE	実測
格子定数 (Å)	3.45	3.49
凝集エネルギー (eV)	1.49	1.63

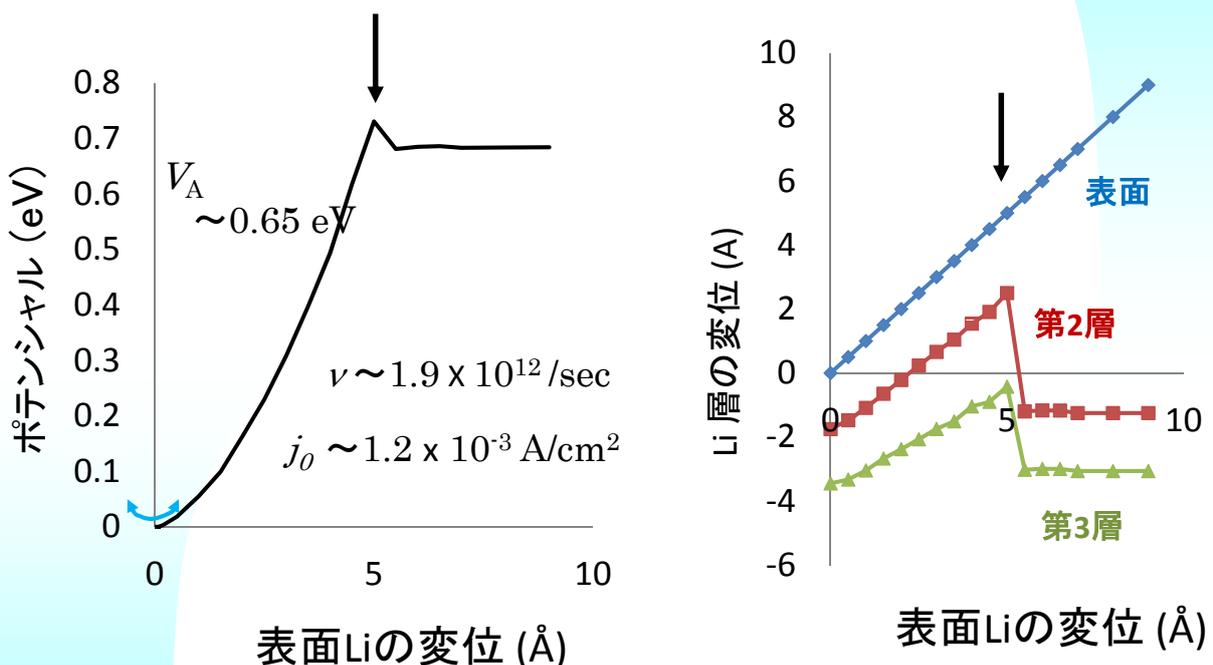


負極側表面の構造



7

第一原理計算による j_0 の評価



負極表面のLi原子を中性状態で引き出した場合のポテンシャル変化

8

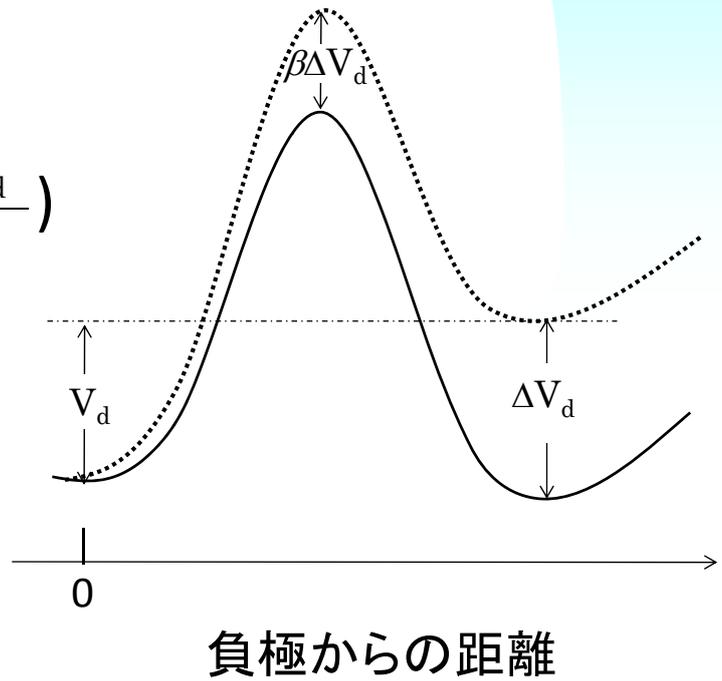
放電中の電圧降下

Butler-Volmer

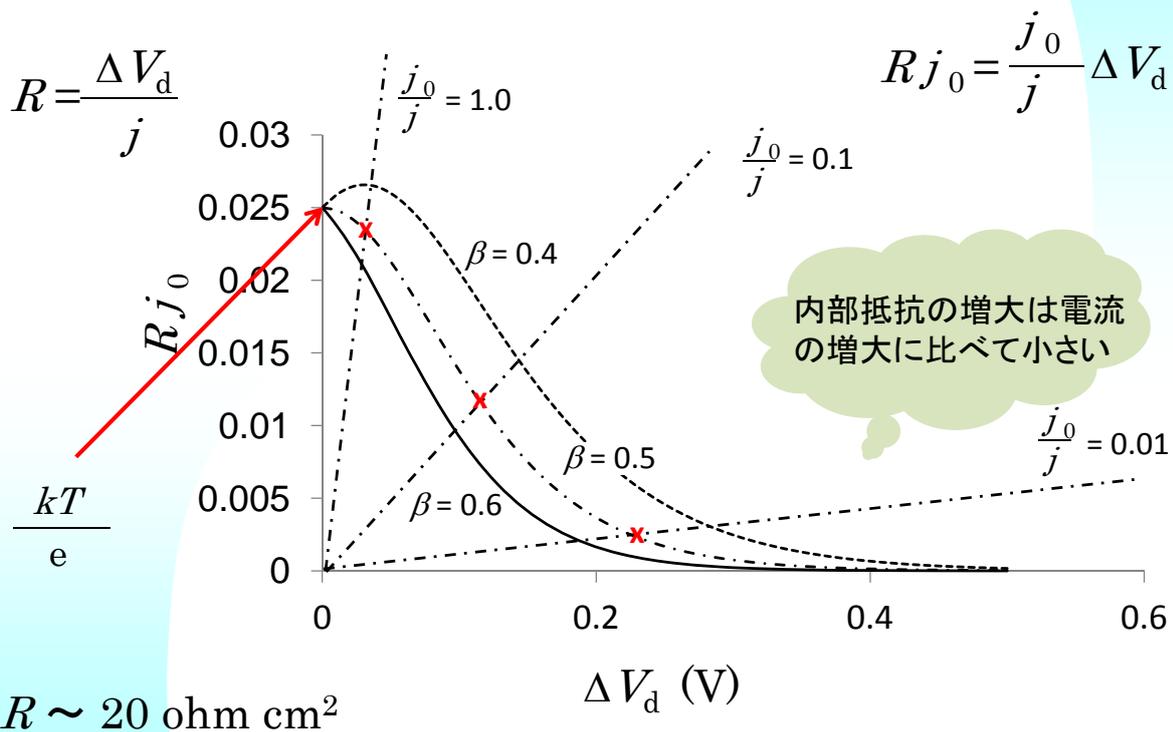
$$j = j_0 \exp\left(\beta \frac{e\Delta V_d}{kT}\right) - j_0 \exp\left(- (1 - \beta) \frac{e\Delta V_d}{kT}\right)$$

V_d : 電解質に依存
電流への影響小

β : ~ 0.5



負極表面の内部抵抗



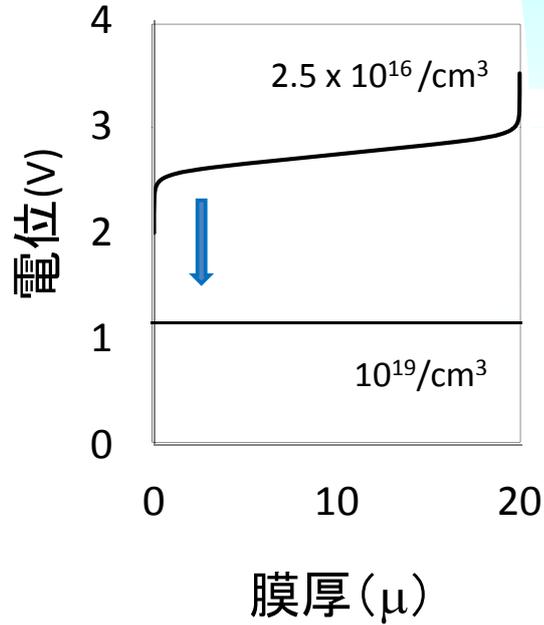
電解層の電位分布

リチウム塩濃度が
 $10^{19}/\text{cm}^3$ 以上では
 電位は平坦

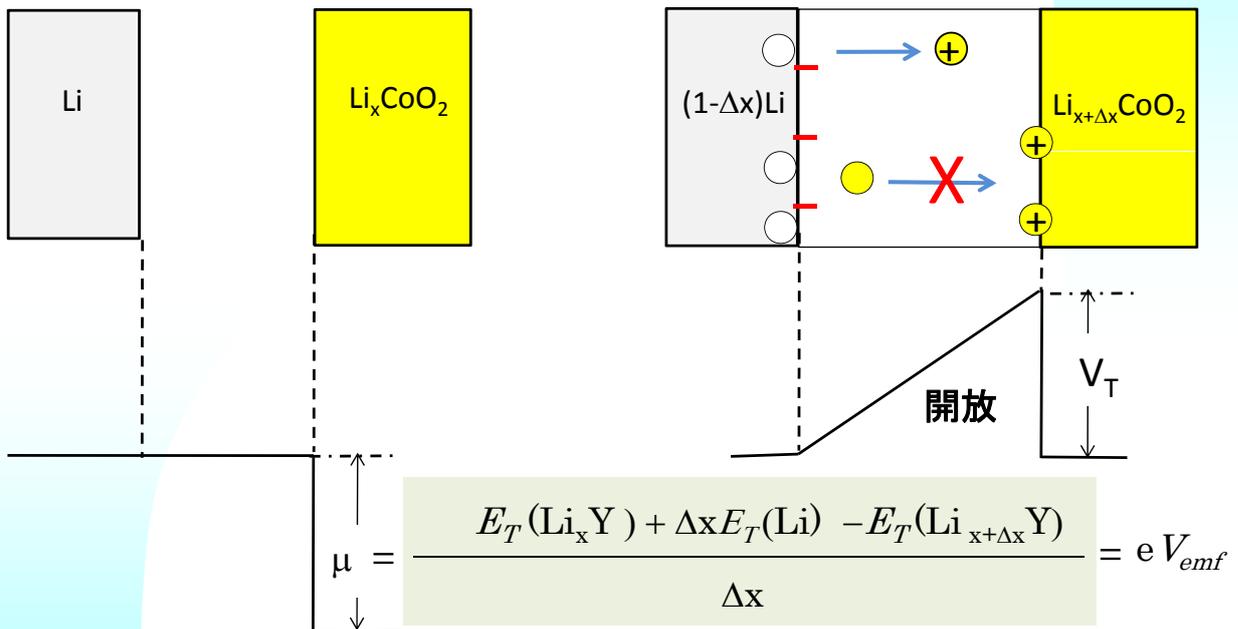


電界層での抵抗を無視

正極表面の抵抗を無視



正極：起電力



ケミカル・ポテンシャル

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

起電力

数値計算法

$$V_{emf} = \frac{E_T(\text{Li}_x\text{Y}) + \Delta x E_T(\text{Li}) - E_T(\text{Li}_{x+\Delta x}\text{Y})}{e\Delta x} = -\frac{\partial E_T(\text{Li}_x\text{Y})}{\partial x} + E_T(\text{Li})$$

- 1) 全エネルギーの微分は困難: 巨大単位胞要
- 2) 離散的な x について起電力の平均を計算 (1)
- 3) 解析関数による V_{av} のフィッティング

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

- 4) 式(2)により起電力を計算

$$V_{emf} = -\frac{\partial}{\partial x} \{ (1-x) V_{av} \} = V_{av} - (1-x) \frac{\partial}{\partial x} V_{av} \quad (2)$$

13

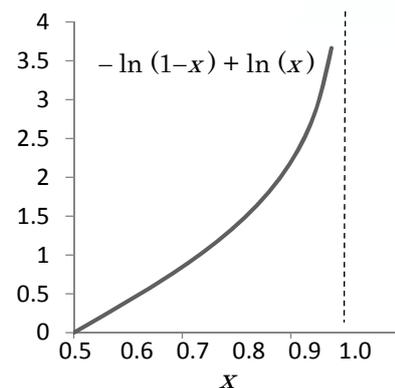
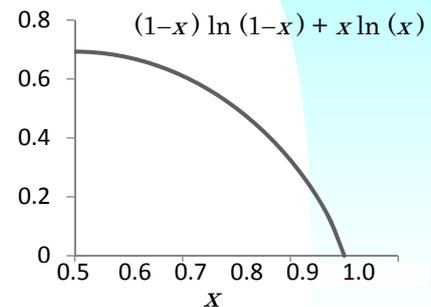
温度効果

0 K での全エネルギーを有限温度での自由エネルギーにおきかえる

$$F = E - TS$$

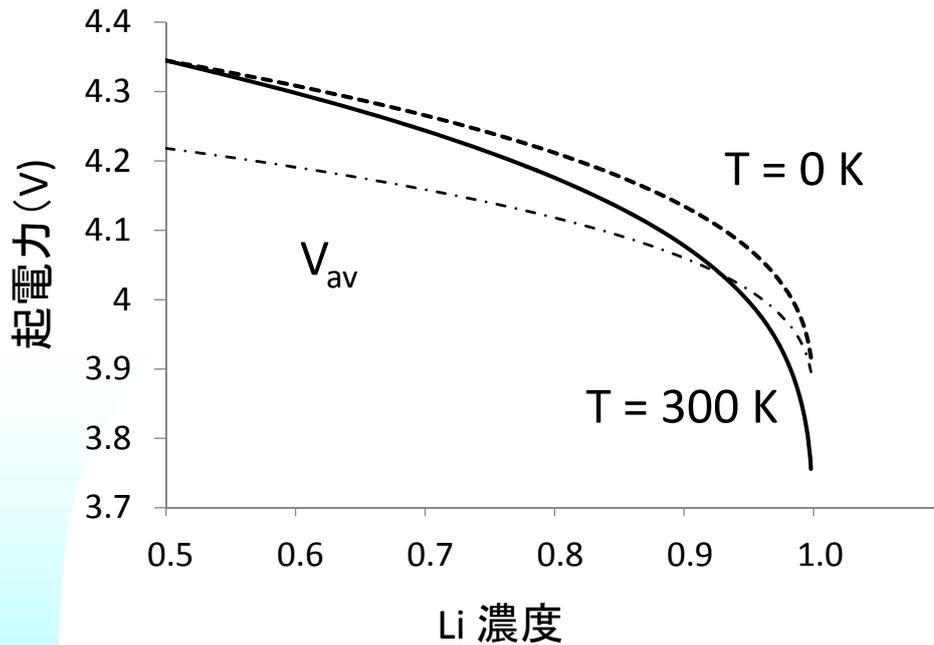
$$S = -k((1-x) \ln(1-x) + x \ln(x)) \quad (1)$$

$$\begin{aligned} V_{emf} &= -\frac{dF}{dx} = -\frac{dE}{dx} + T \frac{dS}{dx} \\ &= -kT/e \cdot (-\ln(1-x) + \ln(x)) \quad (2) \end{aligned}$$



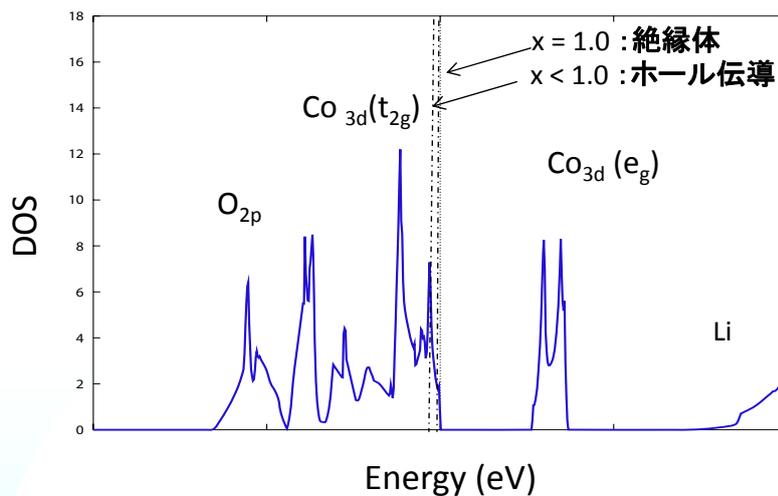
14

起電力 LiCoO_2



15

Li_xCoO_2 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
- $x \rightarrow 1$ に近づくとき正極の内部抵抗は増大する。

16

起電力 LiFePO₄

Li_xFePO₄は FePO₄ と Li FePO₄ に2相分離

$$\text{Li}_x\text{FePO}_4 = x\text{LiFePO}_4 + (1-x)\text{FePO}_4$$

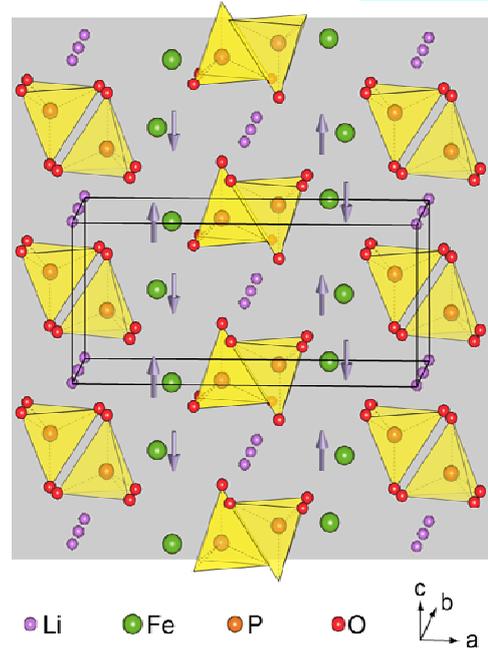
$$V_{emf} = - \frac{E_T(\text{Li}_x\text{Y})}{\partial x} + E_T(\text{Li})$$

$$= E_T(\text{FePO}_4) + E_T(\text{Li}) - E_T(\text{Li FePO}_4)$$

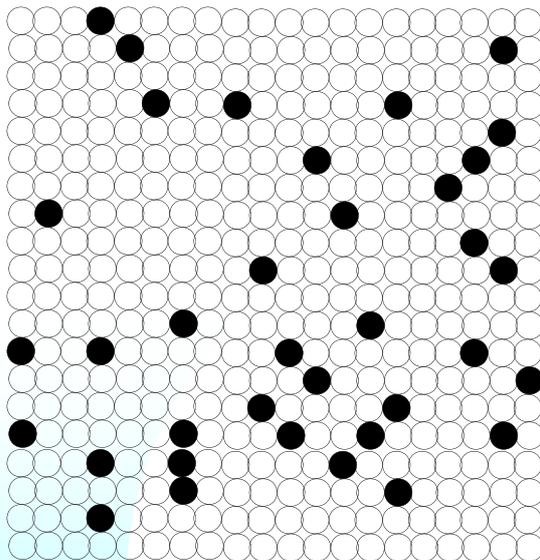
$$= -92.68238 - 0.26056 + 93.06512 \text{ ha}$$

$$= 3.32 \text{ V}$$

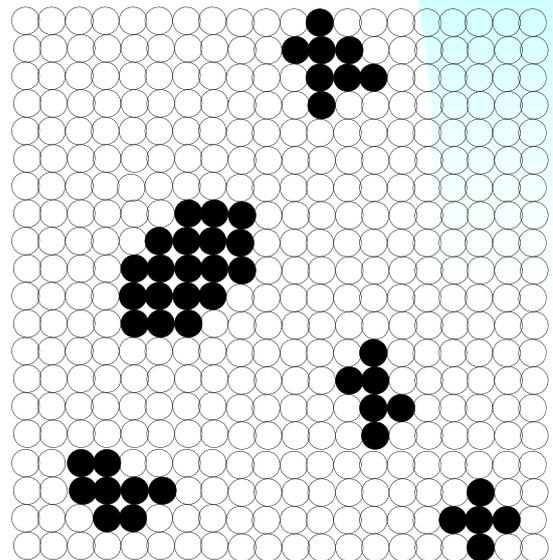
有限温度では？
(LiCoO₂ との差)



混合エントロピー

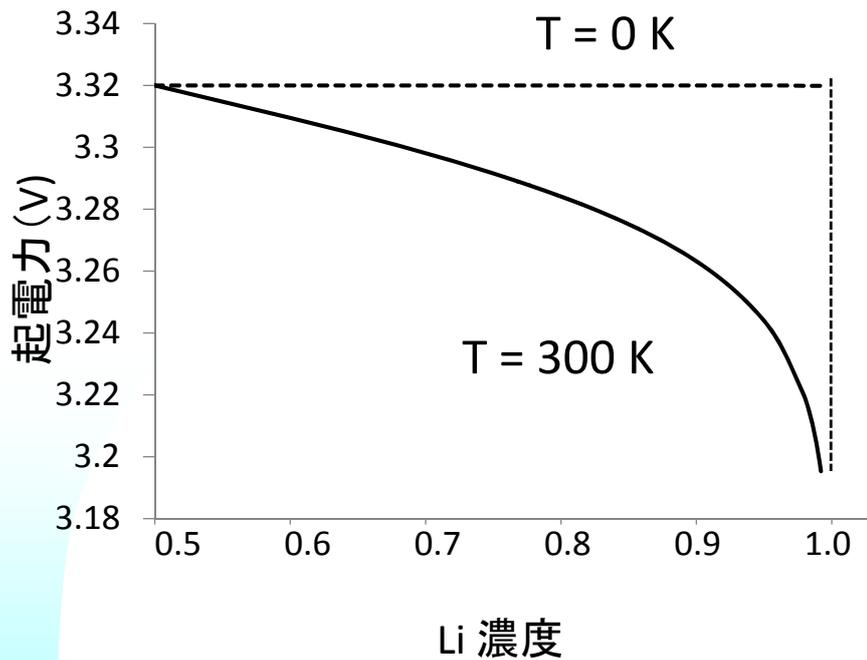


Li_xCoO₂



Li_xFePO₄

起電力 LiFePO4



19

拡散定数 LiCoO2

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

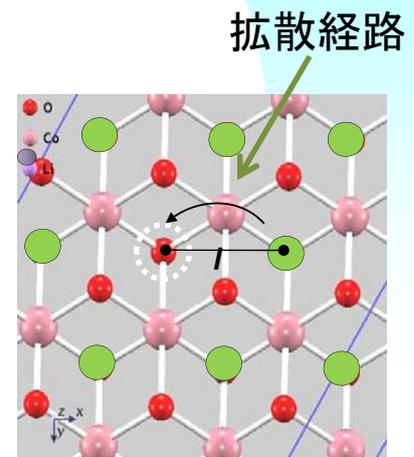
$$1 / \tau \sim \nu e^{-\frac{\Delta E}{kT}}$$

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



$$D \sim 3 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}, \quad D \sim 0 \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$\parallel \quad \perp$$

$$D_{AV} \sim 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}, \quad 5 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s} \text{ (文献値)}$$

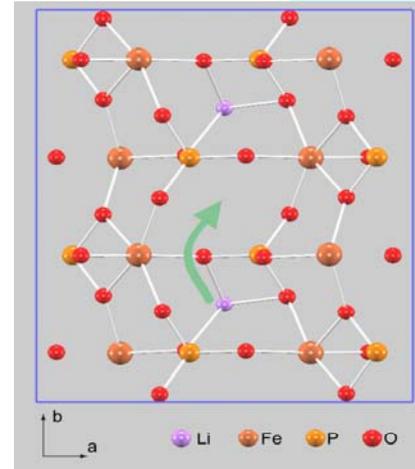
T. F. Fuller, M. Doyle, and J. Newman, J. Electrochem. Soc., **141**, 982 (1994).

20

拡散定数 LiFePO_4

$v : 7.8 \times 10^{12} / \text{s}, \Delta E : 0.42 \text{ eV}$

materials	PHASE	文献値
LiFePO_4	2×10^{-10}	a) 7×10^{-16} b) 1×10^{-15} c) 2×10^{-14} d) 8×10^{-14} e) 1×10^{-9}

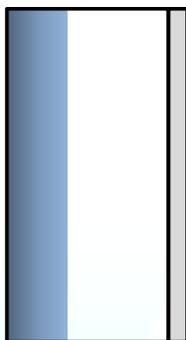


- a) C. K. Park, S. B. Park, S. H. Oh, Ho Jang and W. H. Cho, Bull. Korean Chem. Soc. **2011**, vol. 32
- b) A. Kumar, R. Thomas, N. K. Karan, J.J.Saavedra-Arias, K. K. Singh, S. B. Majumder, M. S. Tomar, and R. S. Katiyar, J. Nanotec.. **2009**
- c) C. Wang and J. Hong, Electrochemical and solid-state Lett. **10** (3), A65 (2007).
- d) K. Striebel, J. Shim, V. Srinivasan, and J. Newman, J. Electrochem. Soc. **152** (4) A664 (2005).
- e) C. Quyang, S. Shi, Z. Wang, X. Huang, L. Chen, Phys. Rev. B **69** 104303 (2004).

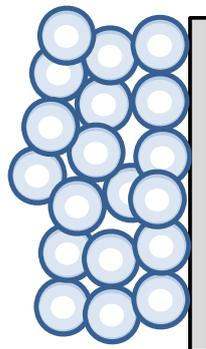
注) 電子移動についても不確定要素が多い。ABaSv1.0における LiFePO_4 の移動度は暫定パラメタ

電解溶液の正極への浸入

固体モデル(P=0)



粉体(P ≈ 0.3)



計算モデル



P(porosity): 空隙の体積比

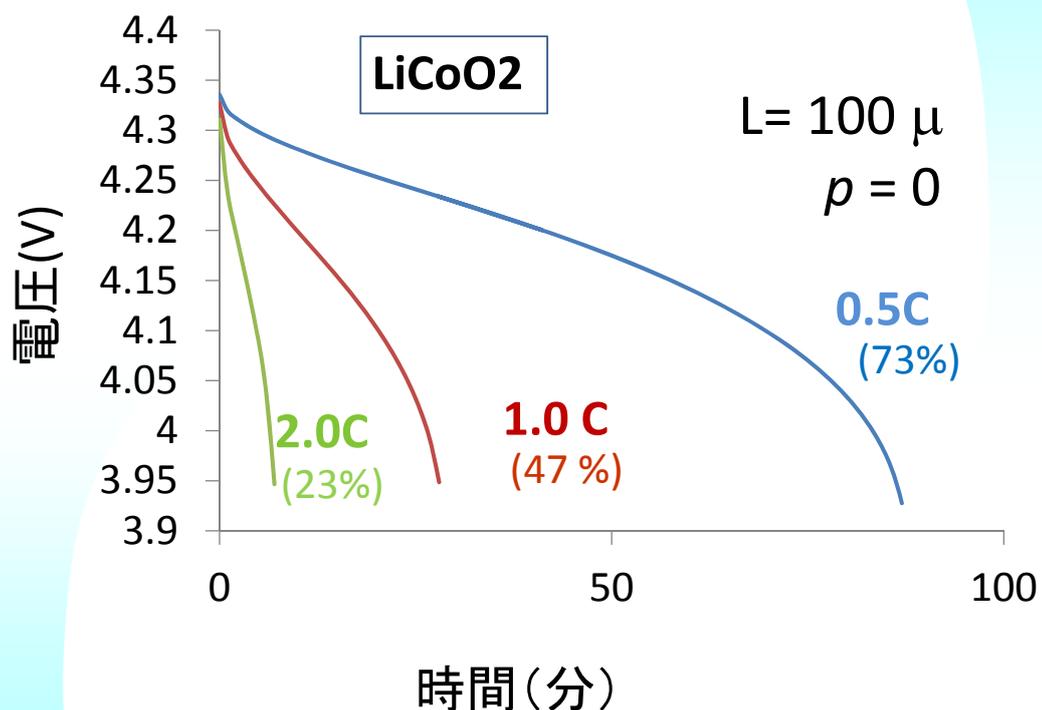
粒子サイズの効果 (接触面積) は浸入距離を導入することで定性的に対応

入出力: 電気特性

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	正極材料の物性定数: LiCoO_2 , LiFePO_4
abas.exe	ロード・モジュール
v_c.out	V_{emf} 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} , V_{R} 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
heat00.data	発熱結果, 温度解析への入力データ

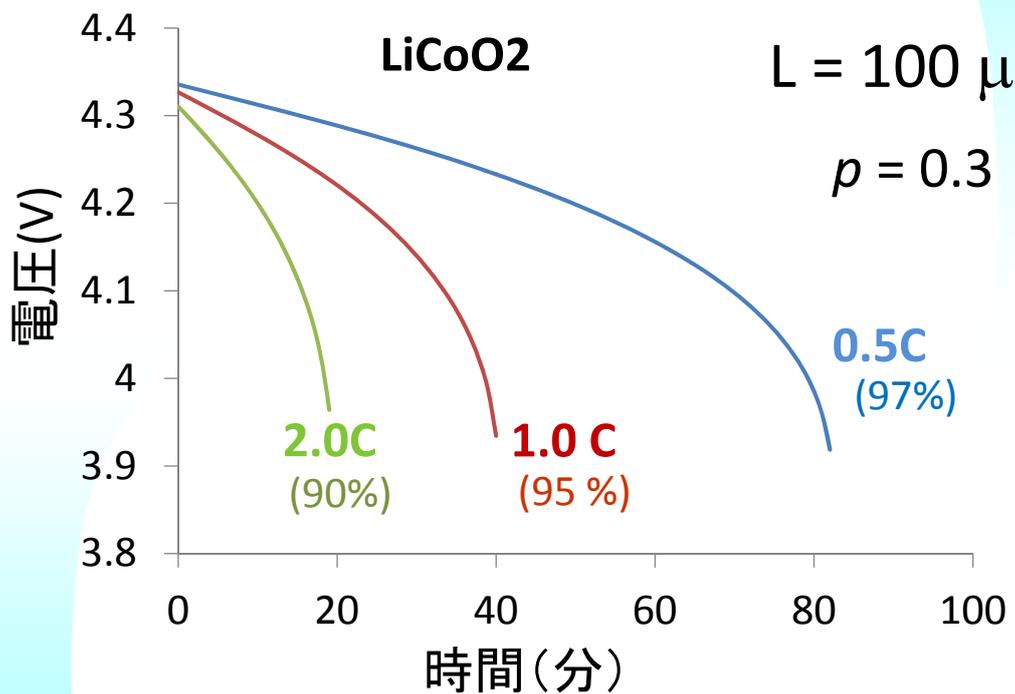
23

電流依存

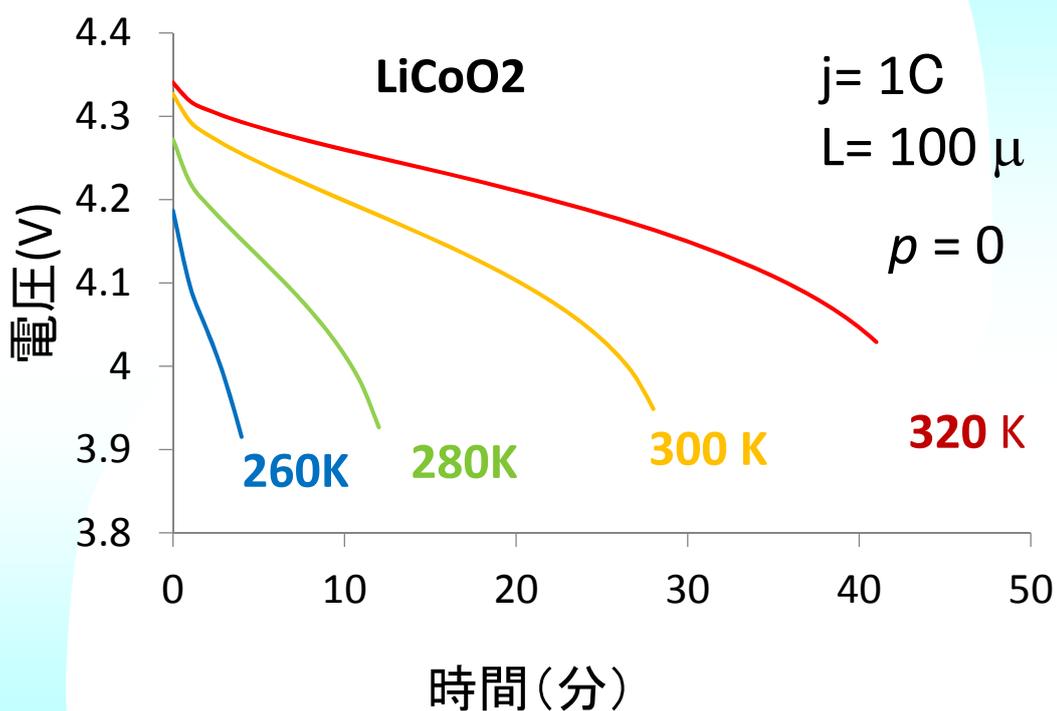


24

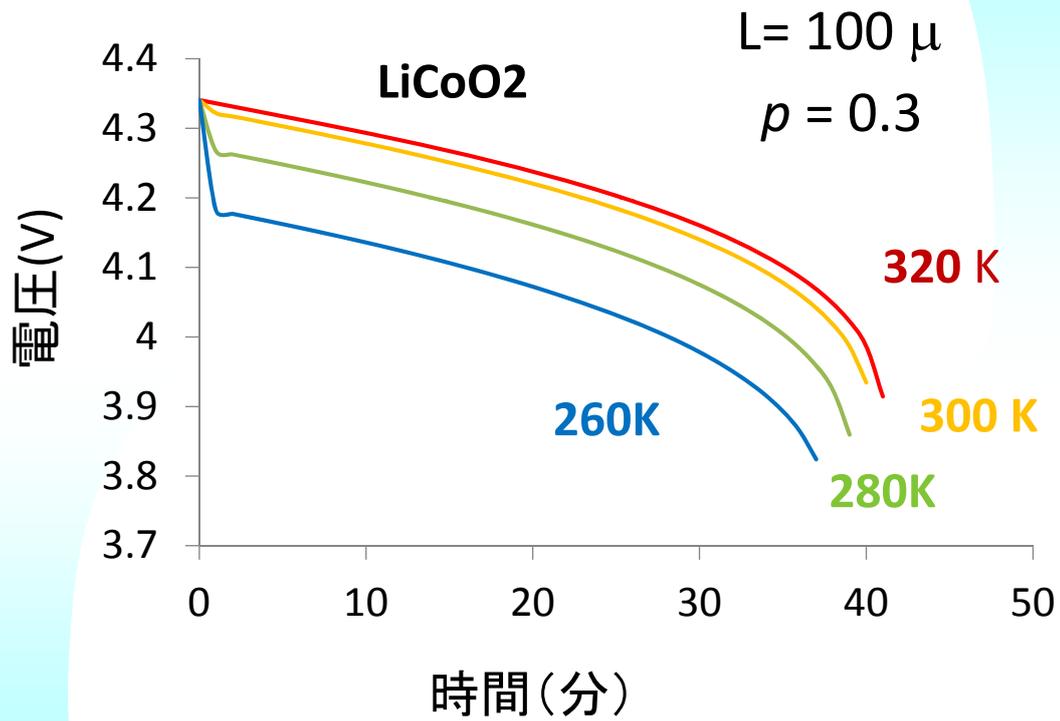
電流依存



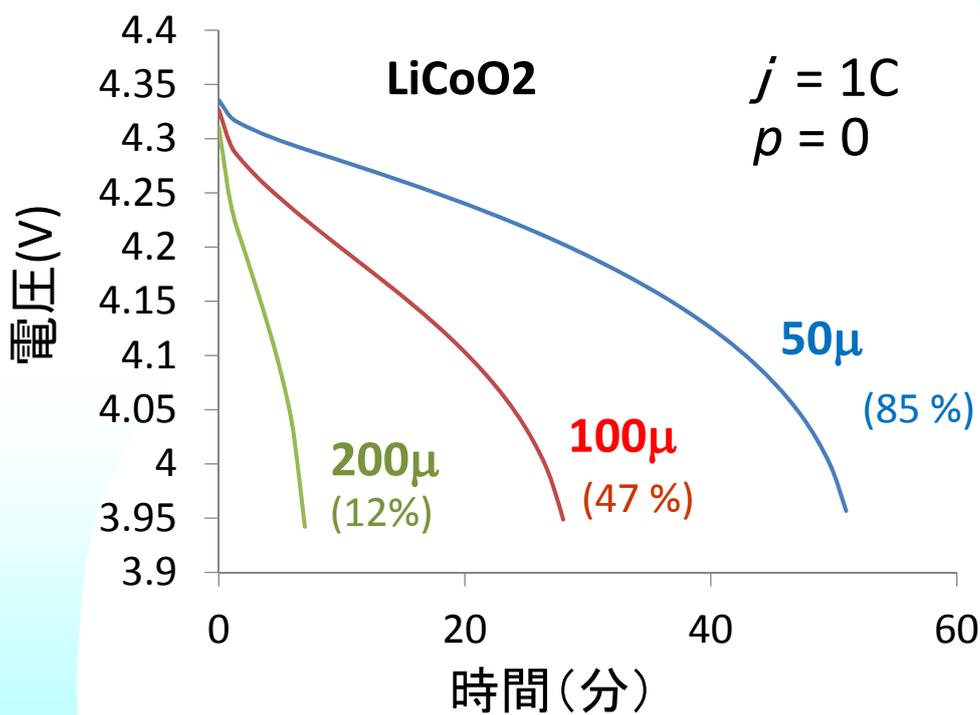
温度依存



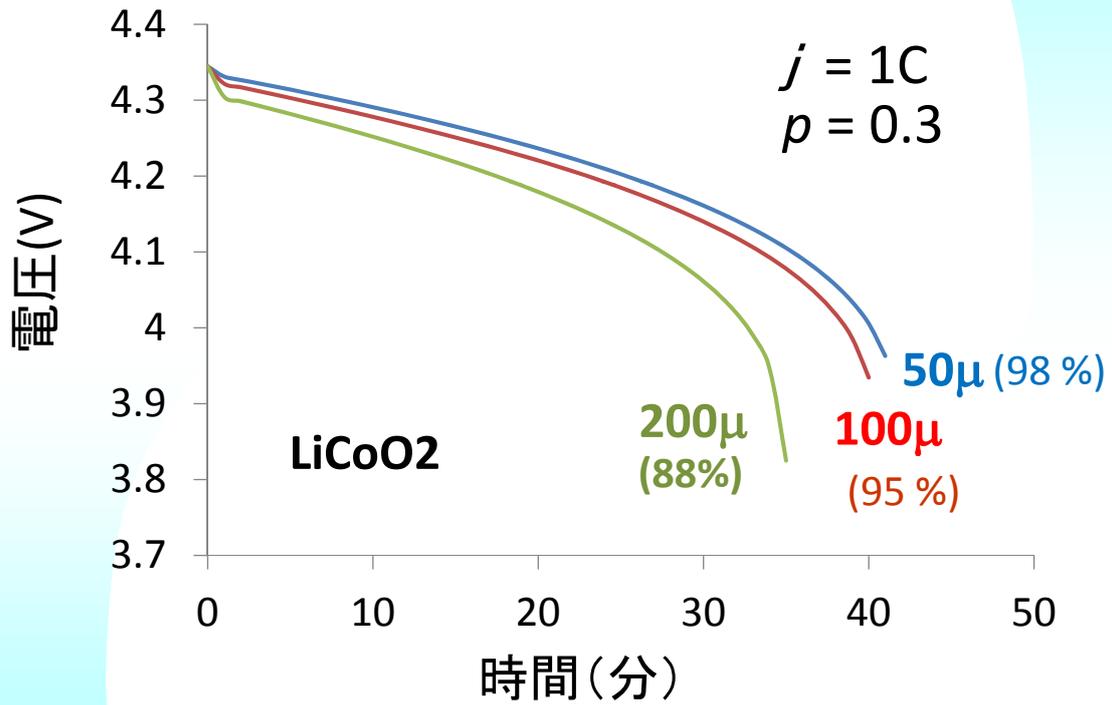
温度依存



膜厚依存

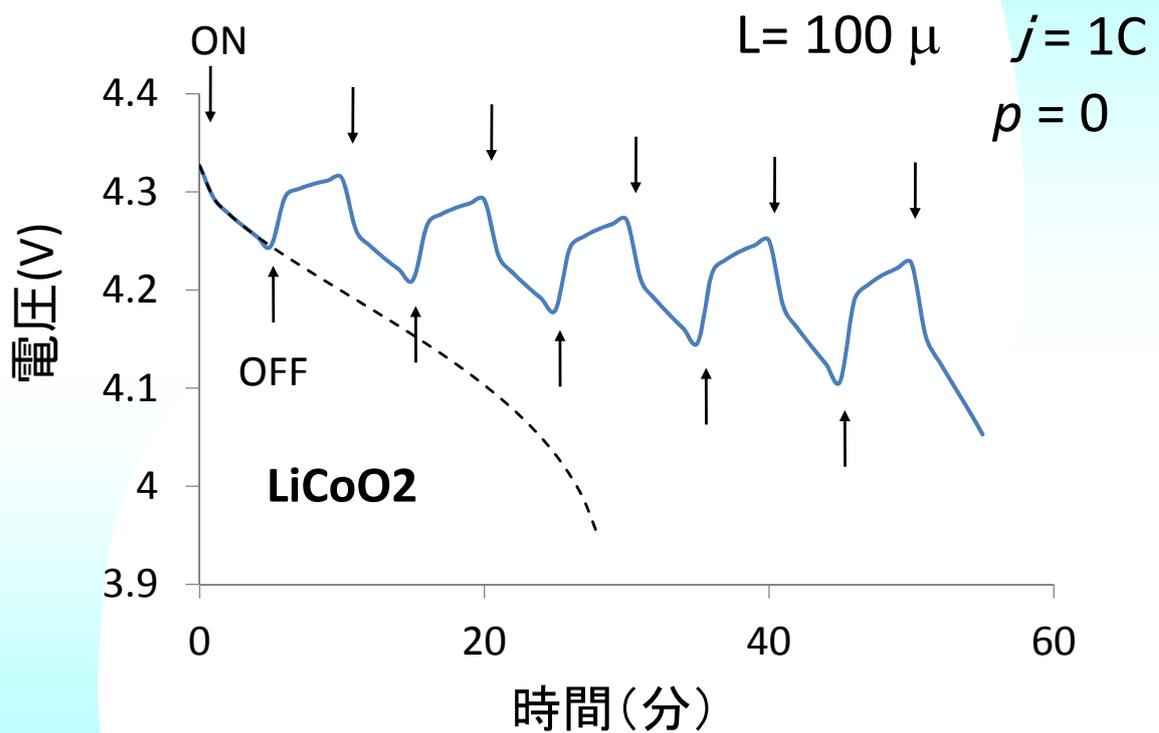


膜厚依存



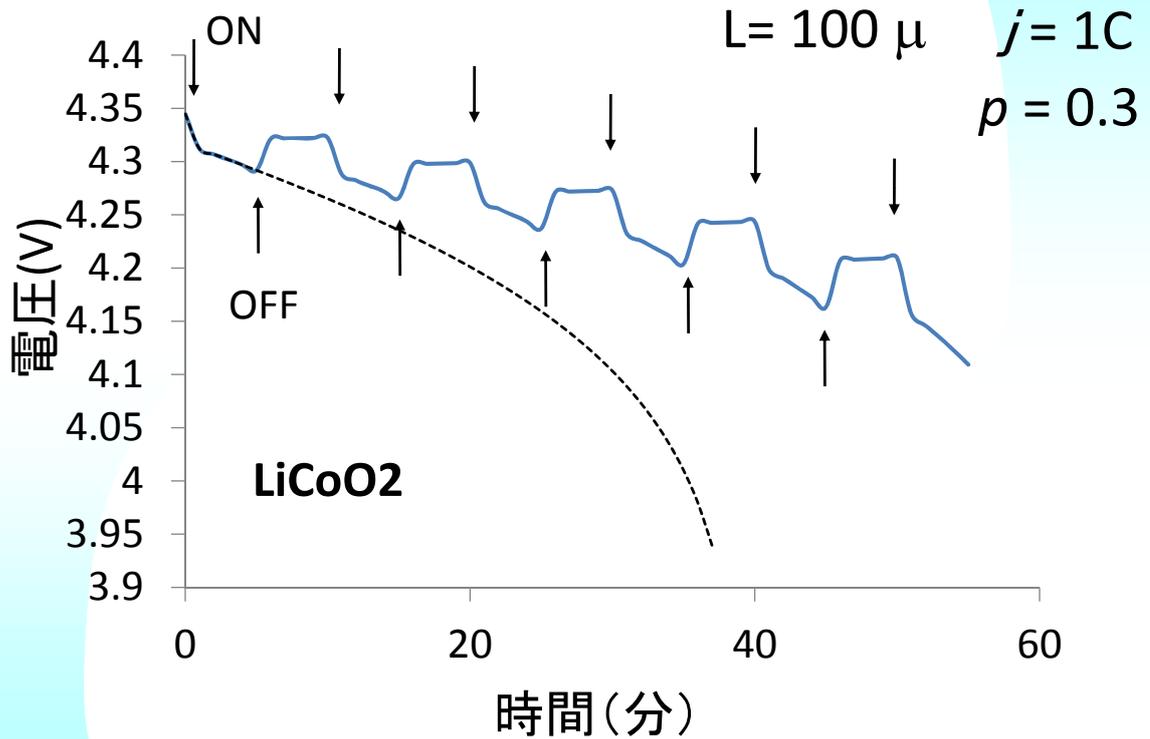
29

断続放電



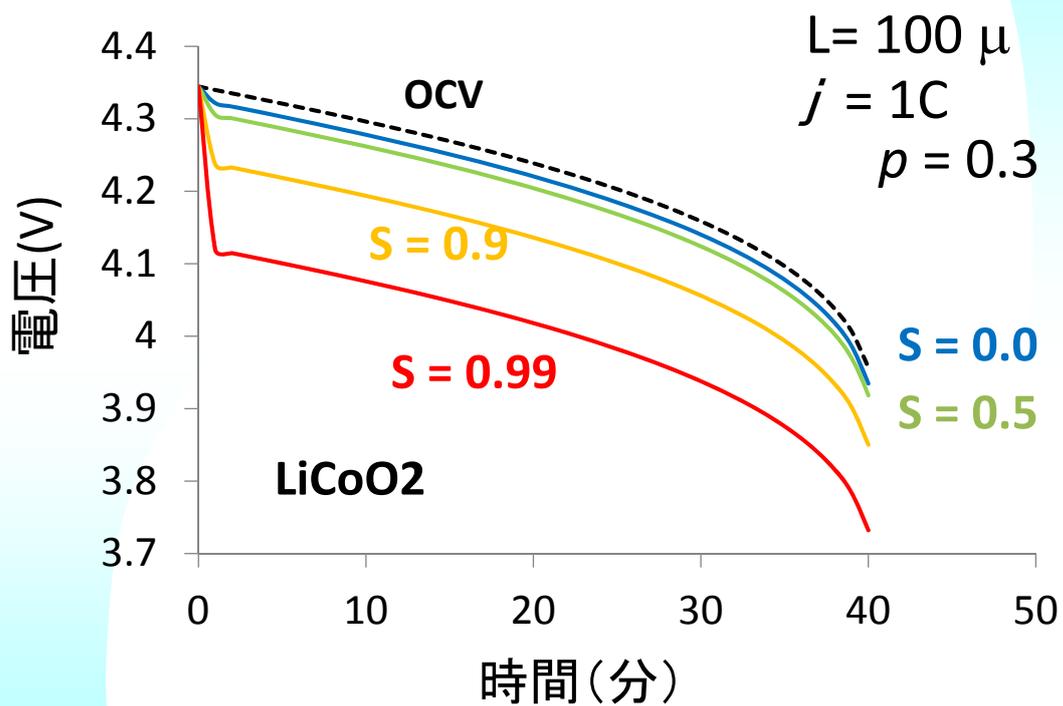
30

断続放電



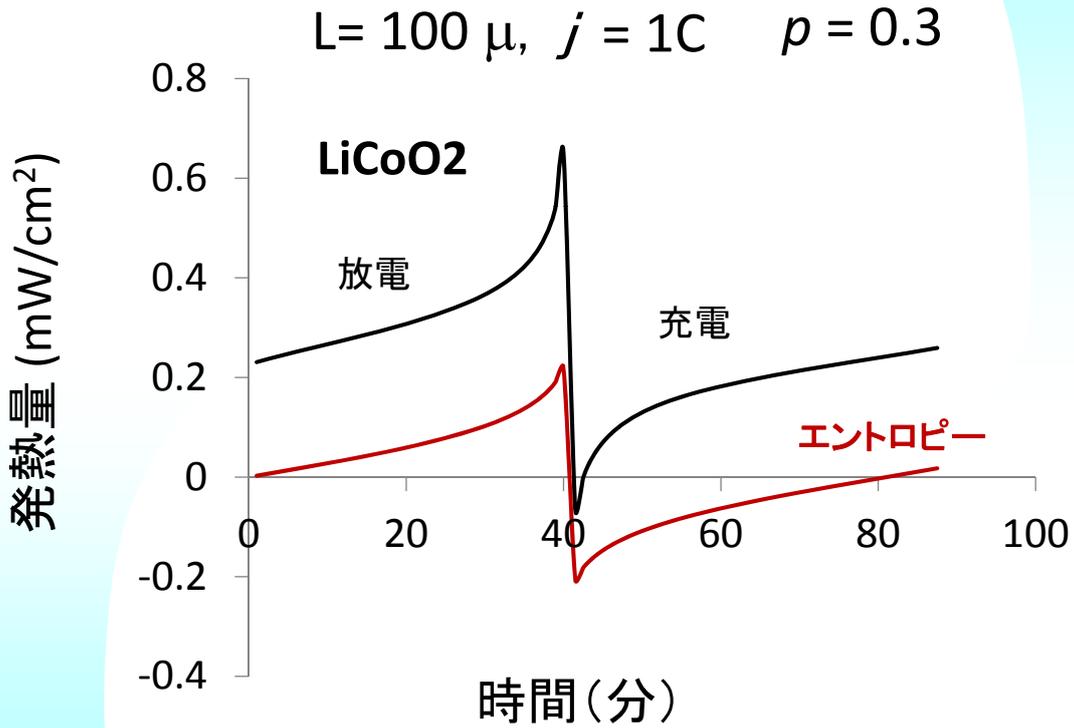
31

負極表面被覆膜 (SEI) の効果



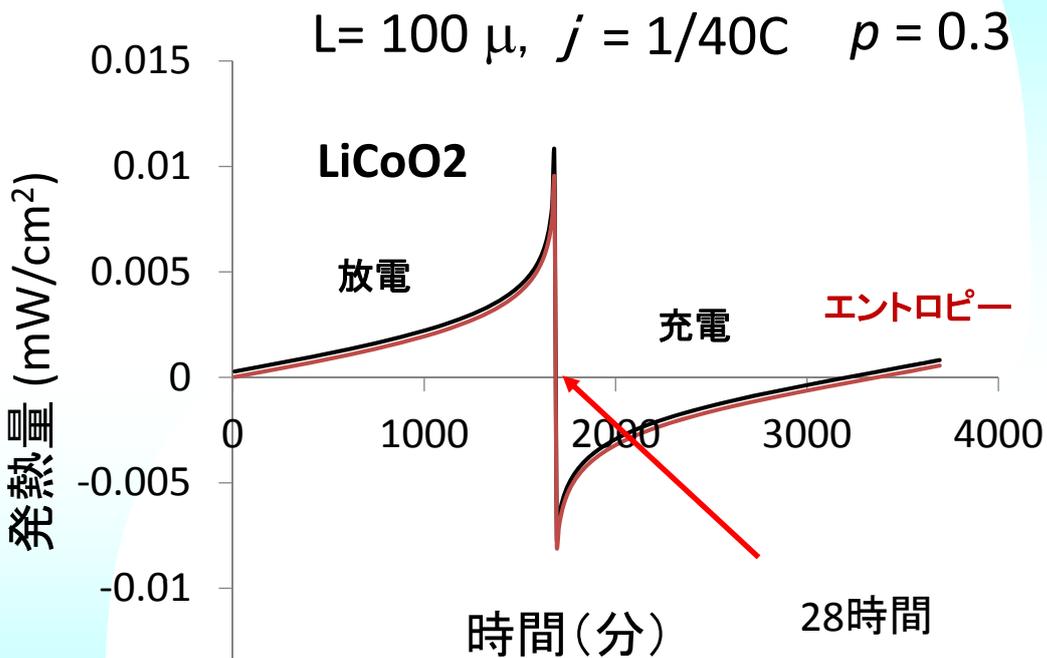
32

充放電時の発熱効果(1)



33

充放電時の発熱効果(2)



34

熱測定

円筒
直径1.8cm 長さ6.5cm

A 容量 1500mAh
電流 60mA

B 容量 1350mAh
電流 50mA

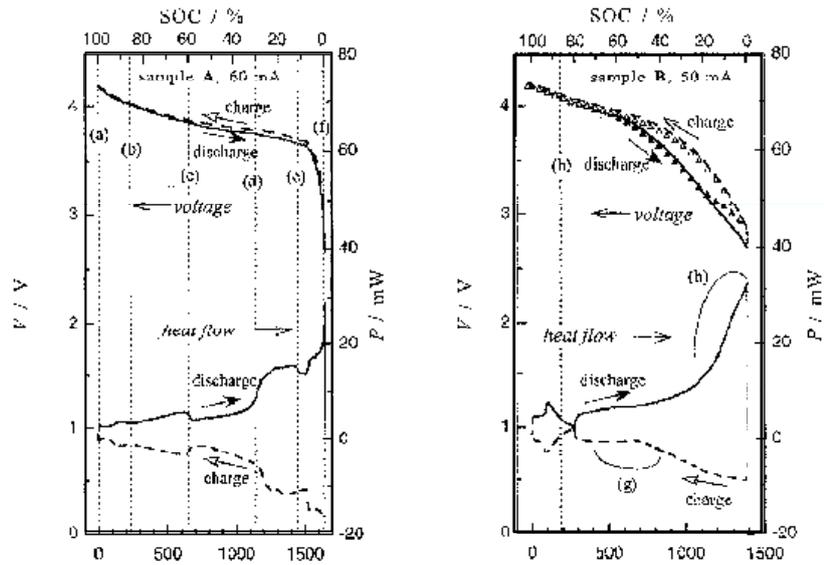


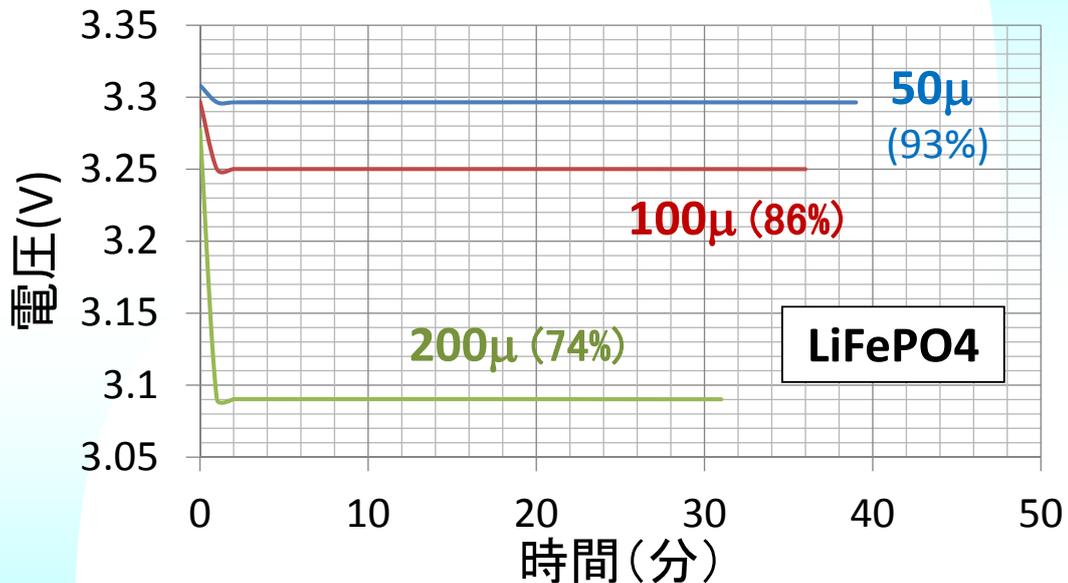
Fig.2 Voltage and heat generation curves during charge (broken line) and discharge (solid line) for lithium-ion cell sample A and B at 313 K. Current is constant at 60 mA for sample A and 50 mA for sample B. Open and closed triangles (Δ , \blacktriangle) in sample B are open circuit voltage measured during intermittent charge and discharge, respectively.

斎藤喜康 「リチウムイオン電池の充放電時の熱挙動」、Netsu Sokutei **30** (1) 18-24, 2003

膜厚依存

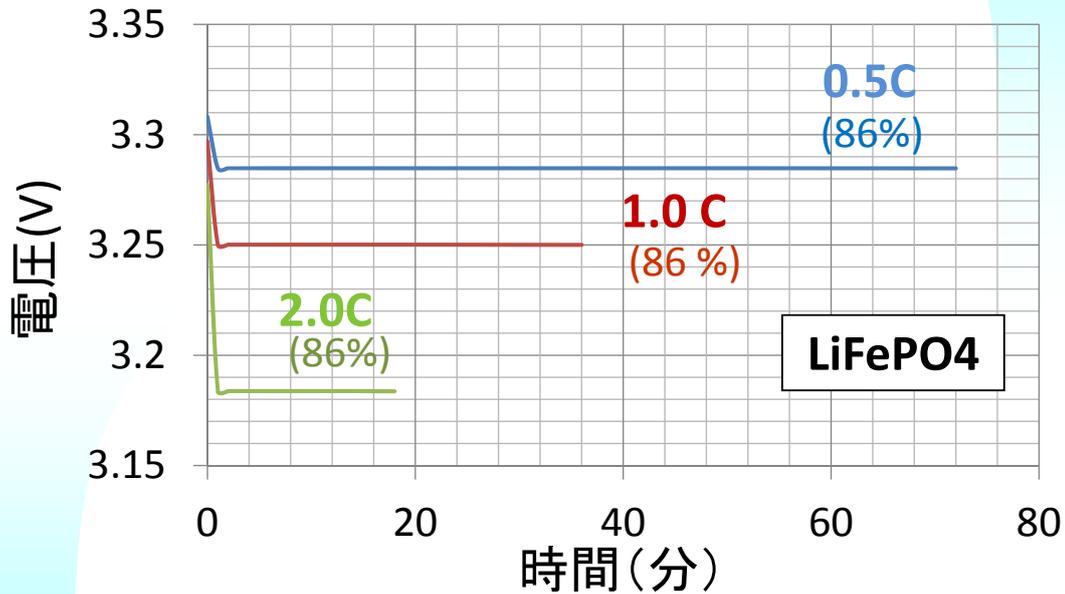
$j = 1C$

$p = 0.3$



電流依存 (1)

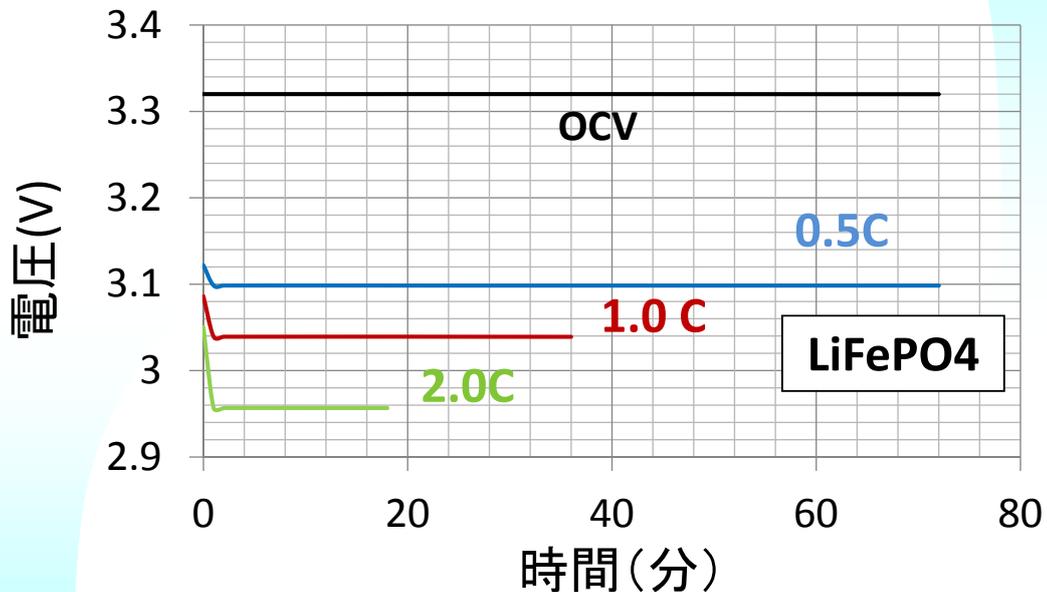
$L = 100 \mu$ $p = 0.3$



37

電流依存 (2)

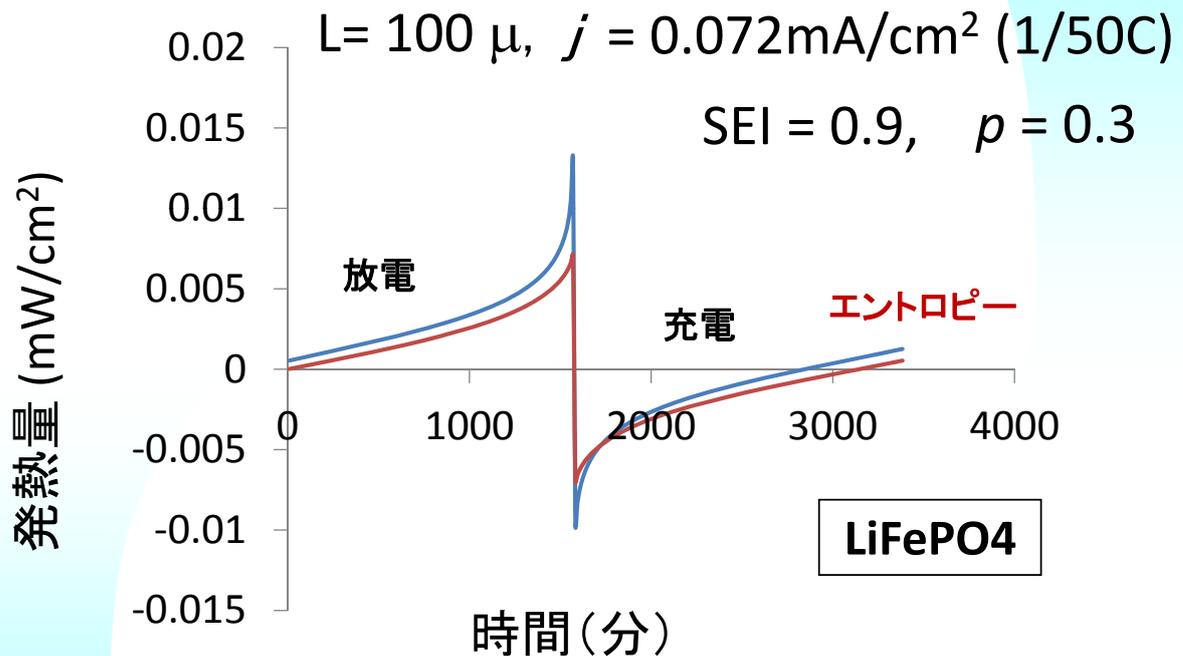
$L = 100 \mu$ $p = 0.3$ $SEI = 0.99$



- ・ 電圧降下の電流値依存よりSEI被覆率の診断可能

38

充放電時の発熱



39

主な電池解析ソフトウェア

1. Dualfoil (California Univ. J. Newman)
2. Simplorer (アンシス・ジャパン)
3. Battery Design Studio (BD LLC, CDアダプコ)
4. ComSol (comsol. Inc)
5. Advance/BatteryDesignSystem (アドバンスソフト)

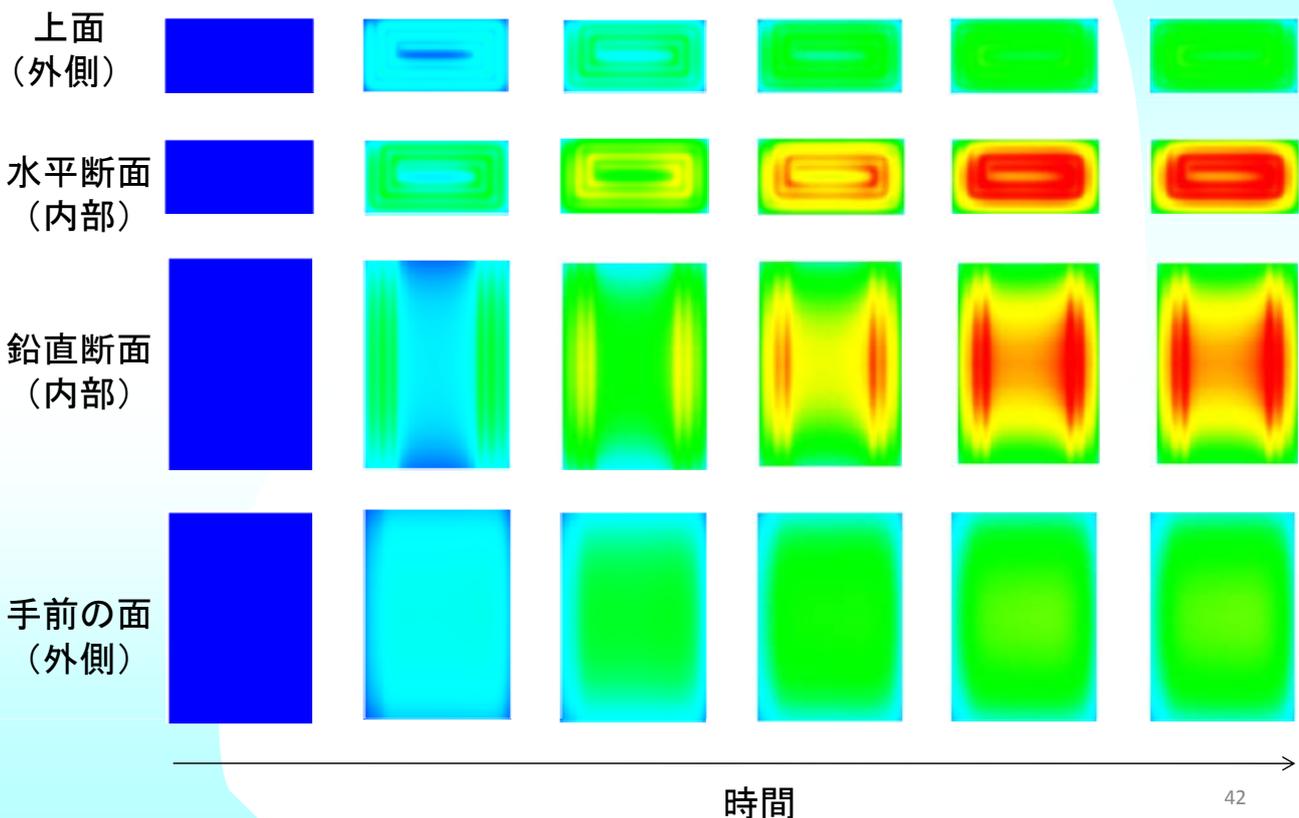
ABaS の特徴: SEI 効果の解析可

40

入出力 : 電池の3次元温度分布

ファイル	機能
heat0n.data	電池の形状パラメタ: n = 1,3
heat.pre	—
Heat.post	—
heat0n.exe	メッシュ生成用ロード・モジュール
heat.cnt	
heat.msh	—
Hecmw_ctrl.dat	—
abas_heat.exe	発熱計算用ロード・モジュール
Heat.vis.post000k.inp	各種出力データ: k = 1,.....

ボックス型電池の発熱分布



新製品 材料設計統合システム(AMDS)を 利用した事例紹介

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

発表内容

- 1. 材料設計統合システムについて
 - 1-1. 概要
 - 1-2. 計算ソルバー
 - 1-3. 全体像
 - 1-4. メリット
- 2. 材料設計統合プラットフォームの概要
- 3. 材料設計統合システムを利用した事例紹介
 - 3-1. ブロックコポリマーの粗視化シミュレーション
 - 3-2. ADBSによる高分子の計算及びOCTAとの連携による分子動力学計算
 - 3-3. OpenMXIによるカーボンナノチューブの計算

1. 材料設計統合システムについて

1-1. 概要

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

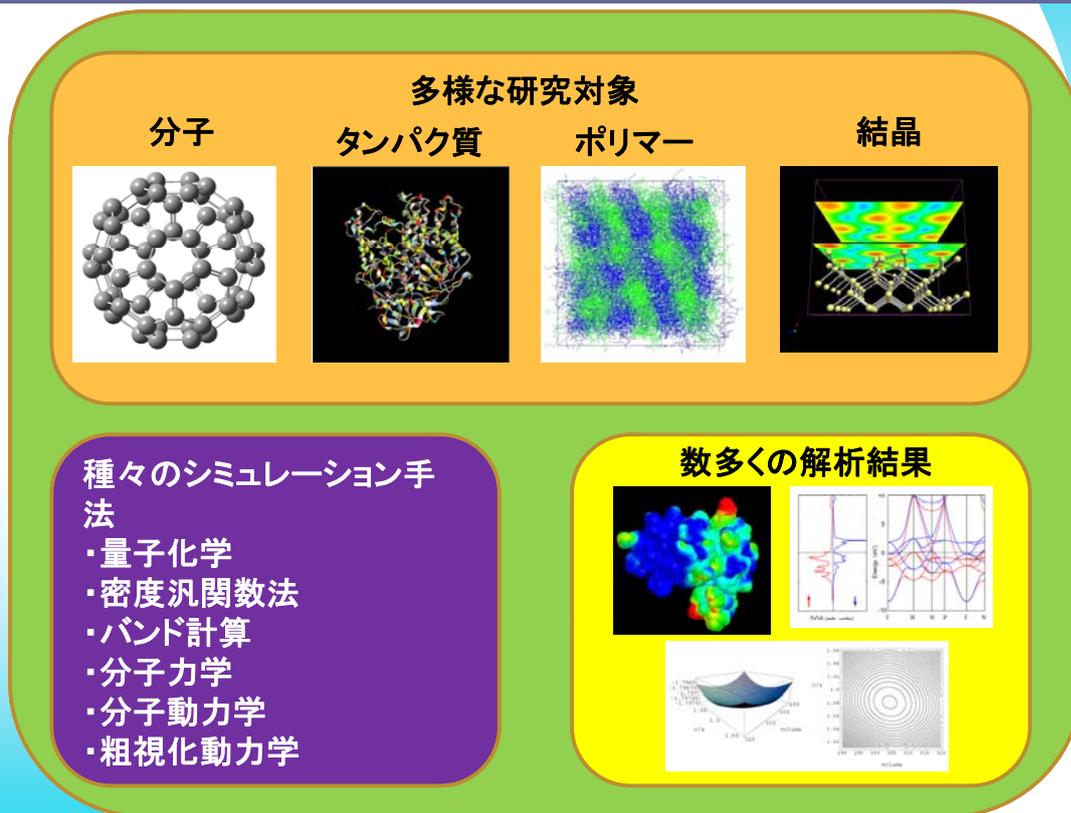
- ・ 我が国での個別のシミュレーションソフトは世界トップレベル
- ・ しかし、統合システム構築で出遅れている。
- ・ よって、材料科学技術分野での競争力低下の危機にある。

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

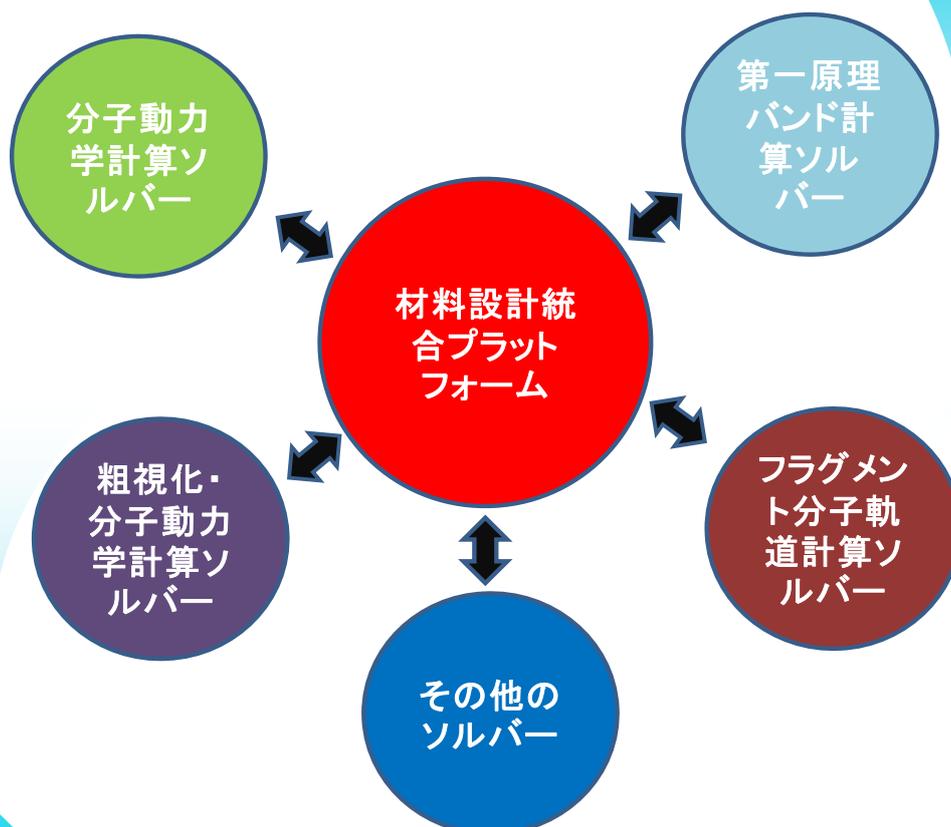
- ・ 種々のシミュレーションソフトを統合的に利用可能に！
- ・ 純国産の統合システム構築
- ・ 機能材料、生体物質、エネルギー利用材料の研究開発に貢献

材料設計統合システム of 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

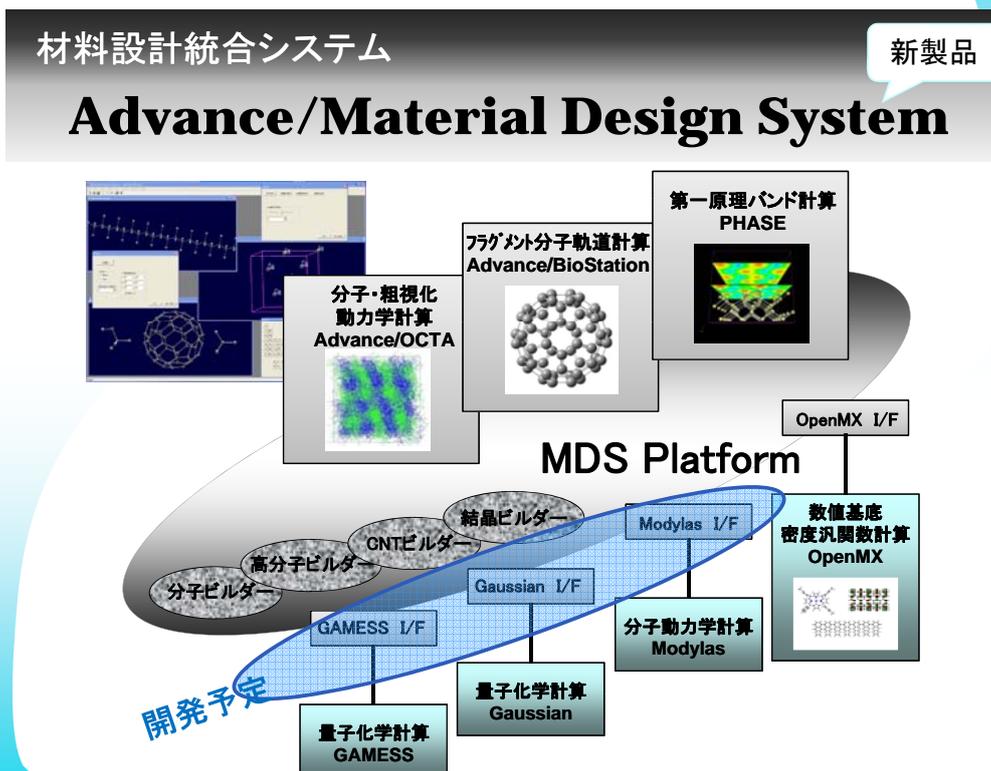
材料設計統合システムの模式図



1-2. 計算ソルバー

計算ソルバー	手法	主な解析対象
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
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
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
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

1-3. 全体像



1-4. メリット

- Advance/OCTA用のビルダー: OCTA単独ではスクリプト言語を利用して入力データを作成する必要あり。AMDSではマウスクリック操作で作成可能。
- OpenMX用のビルダー・インターフェース: OpenMX単独では入力データをテキスト形式で作成する必要あり。AMDSではマウスクリック操作で可能。
- ADBSのFMO計算と分子動力学計算による高分子のトータル解析: FMOの電荷計算結果をそのままOCTAの電荷データに利用可能。

9

材料設計統合システム	メリット
材料設計統合プラットフォーム	低価格。扱うソルバーの差異・優位性。
Advance/OCTA	低価格。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係する解析可能。ADBSとの連携による高分子のトータル解析。ソースコード公開によるカスタマイズの容易さ。他社製品と比べて、知名度はOCTAが勝る。
Advance/Phase	低価格、基本機能は他社製品と同等。精度の高い結果。ハンド計算での信頼性。高い並列化効率。
ADBS	フラグメント分割による高速計算。高い並列化効率。タンパク質・高分子のFMO計算が可能。
OpenMX	無償。カーボンナノチューブ・グラフェン等を扱える。結晶系も対応。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。

10

2. 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

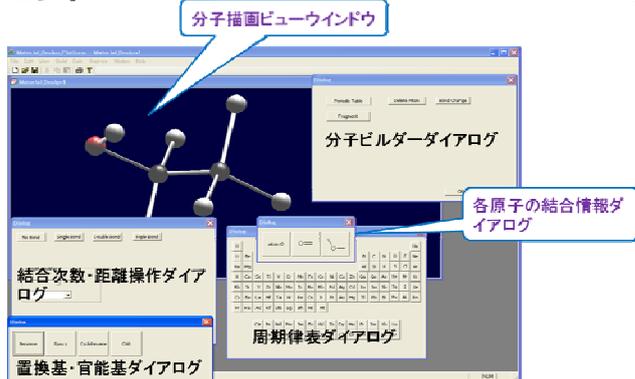
回転・拡大・
移動・分子描画

The screenshot displays the Material Design Platform interface. It features a central 3D viewer showing a carbon nanotube structure. Several dialog boxes are overlaid on the interface, including a periodic table for element selection, a 'Dialog' box for bond changes, and another 'Dialog' box for lattice parameters (a, b, c, alpha, beta, gamma). The interface includes standard menu options like File, Edit, View, Build, Calc, Analysis, Window, and Help. The 3D viewer also shows a crystal lattice structure.

回転・拡大・
移動・分子描画

12

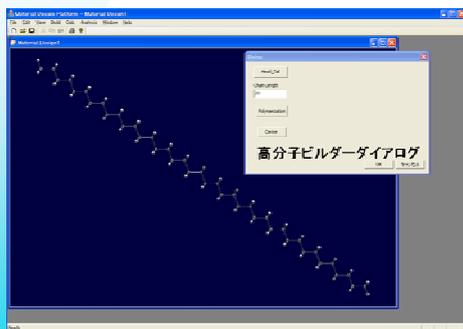
分子ビルダー



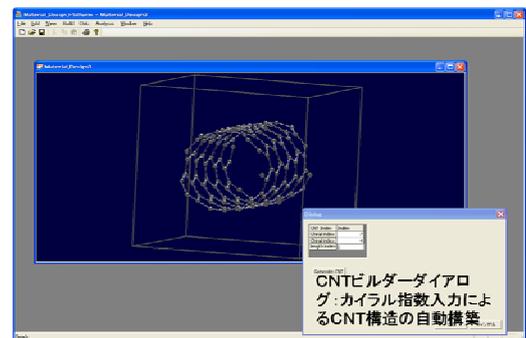
結晶ビルダー



高分子ビルダー



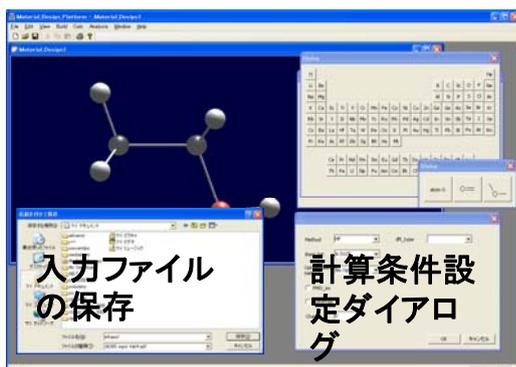
CNTビルダー



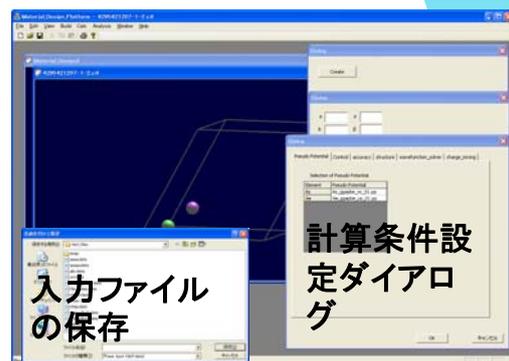
13

インターフェース: 計算条件設定

ADBS



Advance/PHASE



Advance/OCTA



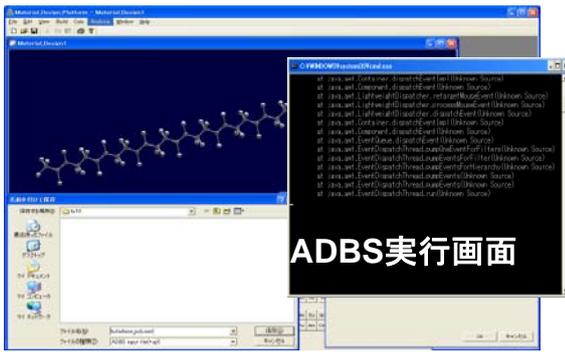
OpenMX



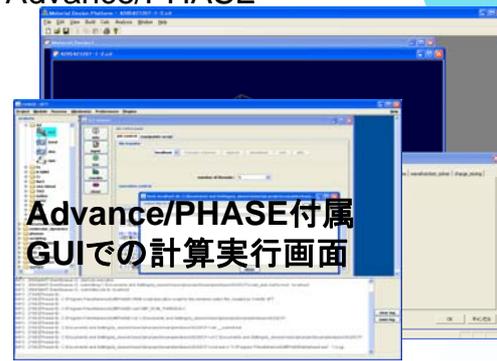
14

インターフェース: 計算の実行

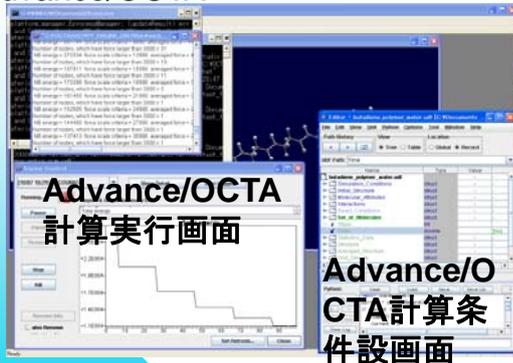
ADBS



Advance/PHASE



Advance/OCTA



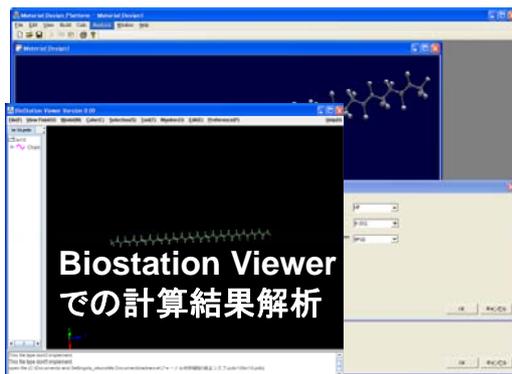
OpenMX



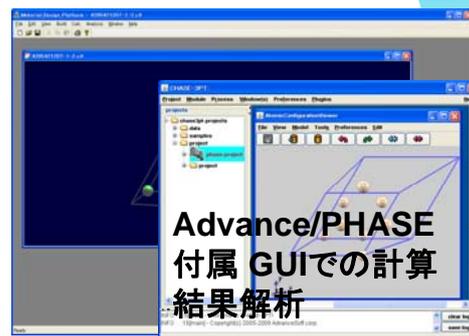
15

インターフェース: 計算結果解析

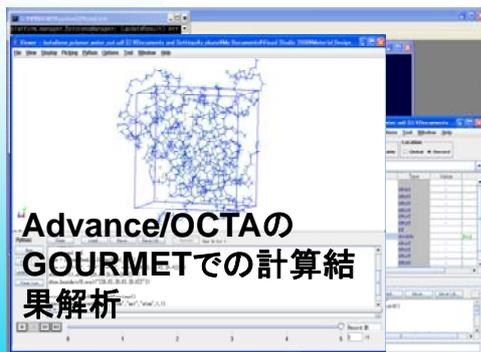
ADBS



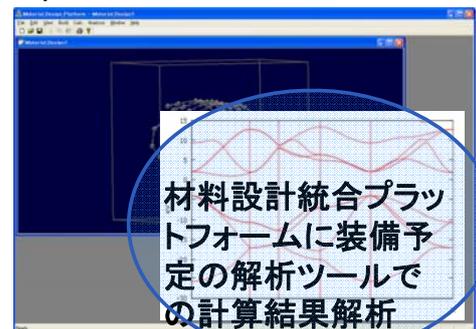
Advance/PHASE



Advance/OCTA



OpenMX



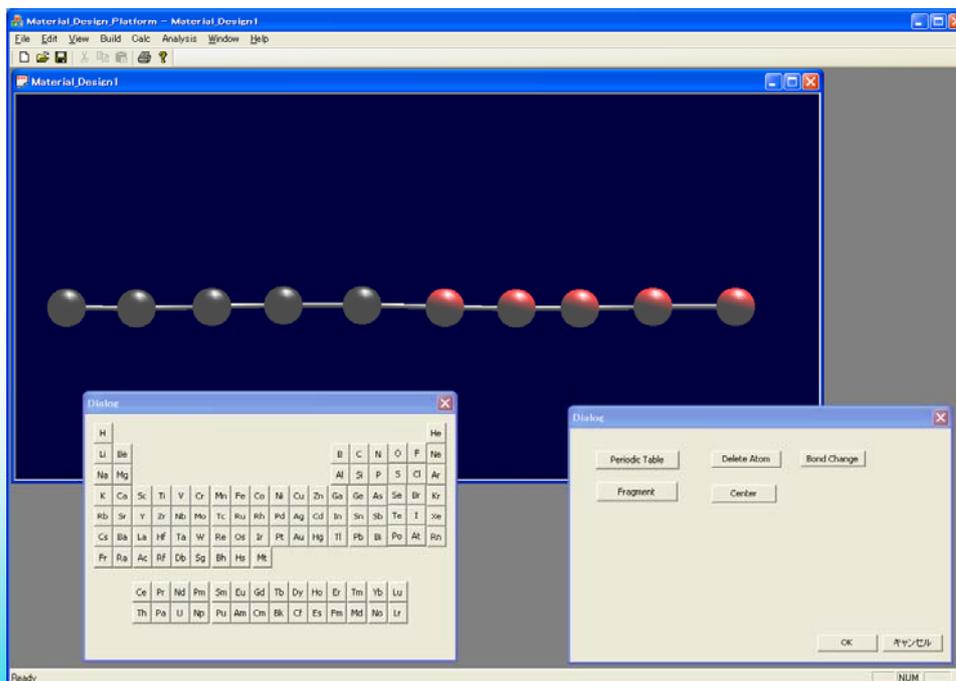
開発中

16

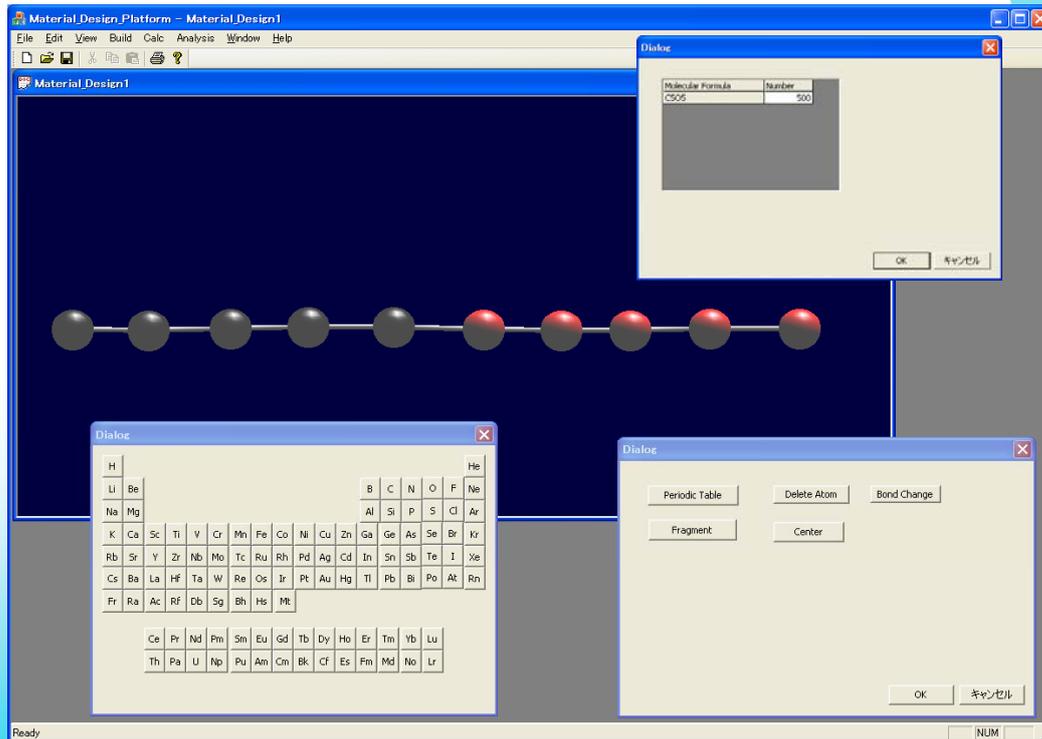
3. 材料設計統合システムを利用した事例紹介

3-1. ブロックコポリマーの粗視化シミュレーション

粗視化モデル構築 粗視化粒子、粒子間距離は高分子の持続長

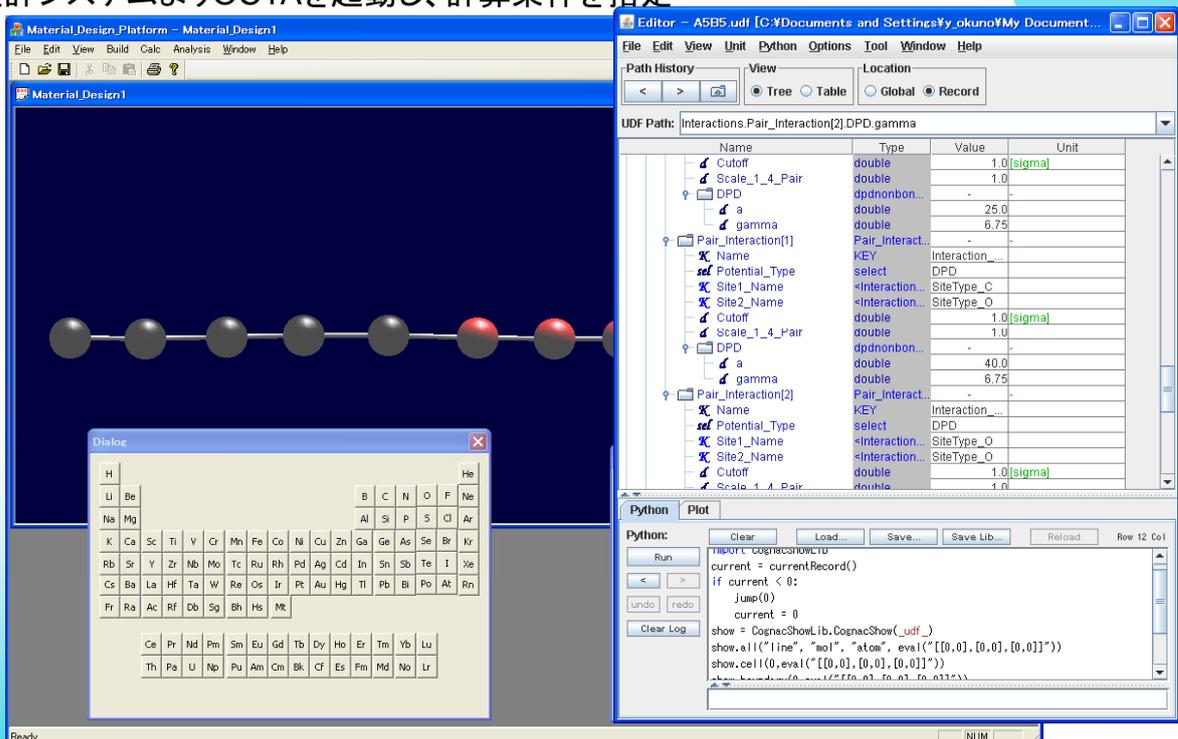


高分子数指定



19

材料設計システムよりOCTAを起動し、計算条件を指定



ポテンシャルの指定等

20

計算の実行

The screenshot displays the execution phase of the simulation. On the left, a terminal window shows the following output:

```

main pressure
x y z
0 0 0
0 0 0

Batch Summation of 0 steps
Energy Flow
0

Total steps = 7800

Batch Average and Std.dev. of 100 steps
Energy
Total H Total E Kin. Pot. Bond Angle Torsion NonBond E
80246.9 80246.9 7585.74 52861.1 10680.1 0 0 41981
    
```

In the center, a periodic table is visible. On the right, the 'Editor' window shows a tree view of simulation parameters and a table of values:

Name	Type	Value	Unit
Cutoff	double	1.0	[sigma]
Scale_1_4_Pair	double	1.0	
DPD	dpdnonbon...	-	
a	double	25.0	
gamma	double	6.75	
Pair_Interaction[1]	Pair_Interact...	-	
Name	KEY	Interaction...	
Potential_Type	select	DPD	
Site1_Name	<Interaction...	SiteType_C	
Site2_Name	<Interaction...	SiteType_O	
Cutoff	double	1.0	[sigma]
Scale_1_4_Pair	double	1.0	
DPD	dpdnonbon...	-	
a	double	40.0	
gamma	double	6.75	

Below the table, the 'Engine Control' window shows a graph titled 'Total energy' with a y-axis ranging from +5.9E004 to +6.2E004 and an x-axis from 0 to 50. The graph displays a fluctuating energy profile over time.

21

計算結果の描画

The screenshot displays the visualization phase of the simulation. The main window shows a 3D representation of a block copolymer structure, rendered with green and blue spheres and connecting lines. Below the structure, a Python console contains the following code:

```

show.all("line", "mol", "atom", eval("[0.0], [0.0], [0.0]"))
show.cell(1, eval("[0.0], [0.0], [0.0]"))
show.cell(0, eval("[0.0], [0.0], [0.0]"))
show.boundary(0, eval("[0.0], [0.0], [0.0]"))

previous = CognacShowLib.SetPrevious()
previous.set(current, "all", "line", "mol", "atom", 1.1)
    
```

On the right, the 'Editor' window shows a tree view of simulation parameters and a table of values:

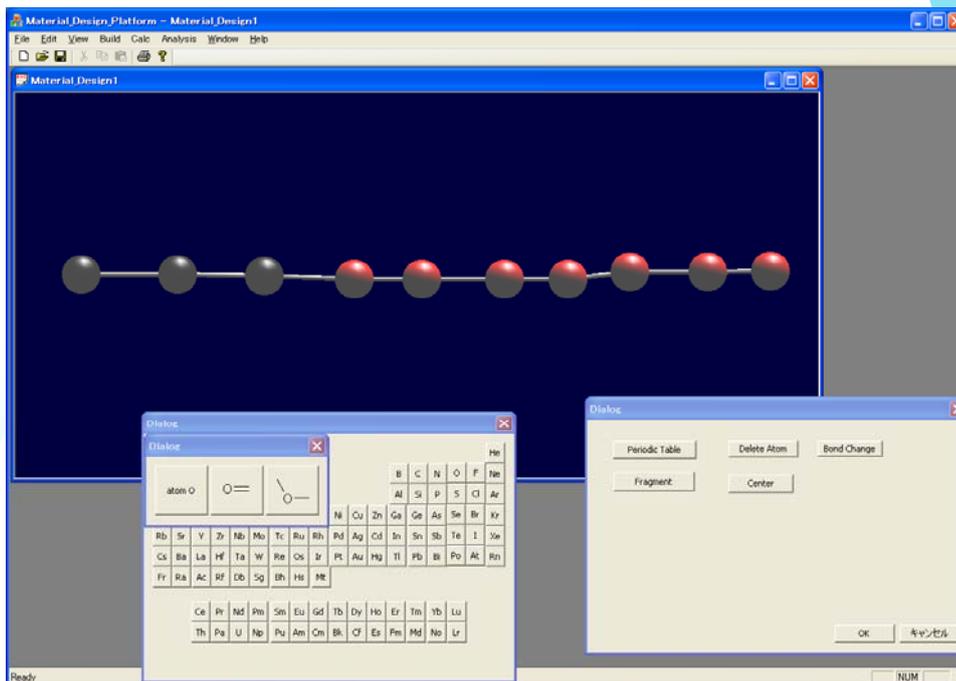
Name	Type	Value	Unit
ASBS_out.udf	struct	-	
Simulation_Conditions	struct	-	
Initial_Structure	struct	-	
Molecular_Attributes	struct	-	
Interactions	struct	-	
Read_Conditions	struct	-	
Set_of_Molecules	struct	-	
Steps	int	10,000	
Time	double	600.0	[hour]
Statistics_Data	struct	-	
Structure	struct	-	
Average_Structure	struct	-	
Load_Density	struct	-	

Below the table, the 'Python' window shows a plot area with a 'Record #51' indicator.

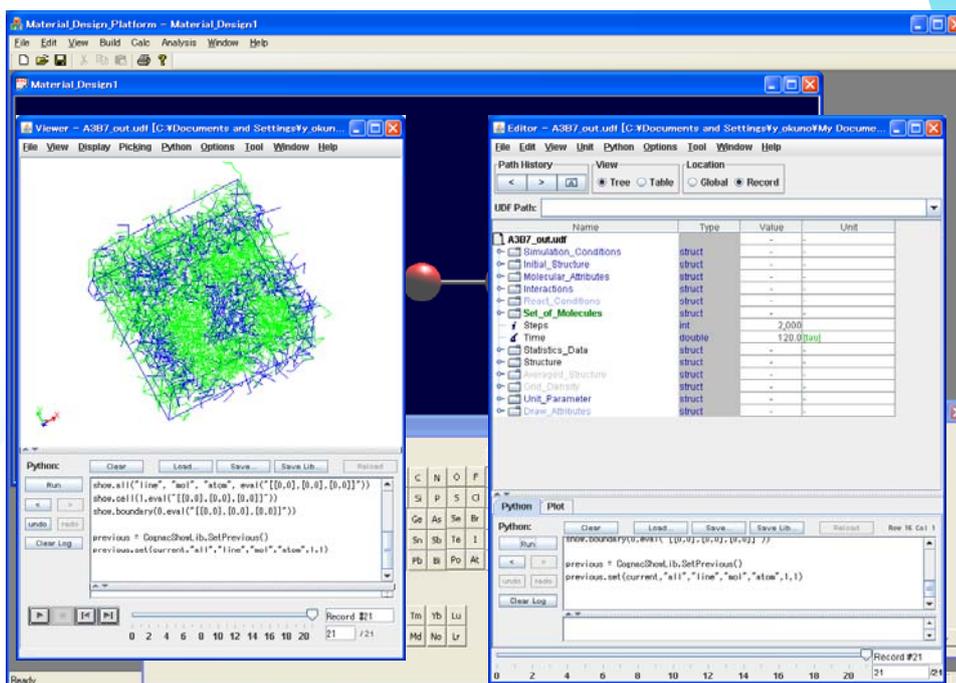
ラメラ構造

22

A3B7ブロックコポリマーの場合



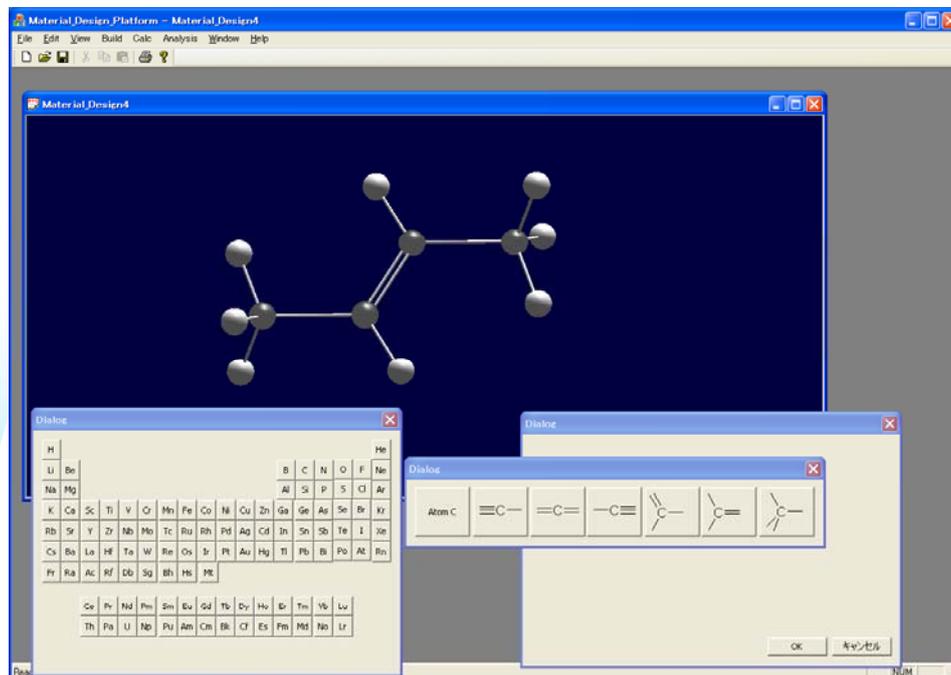
23



A3B7の場合は、ラメラ構造でない。

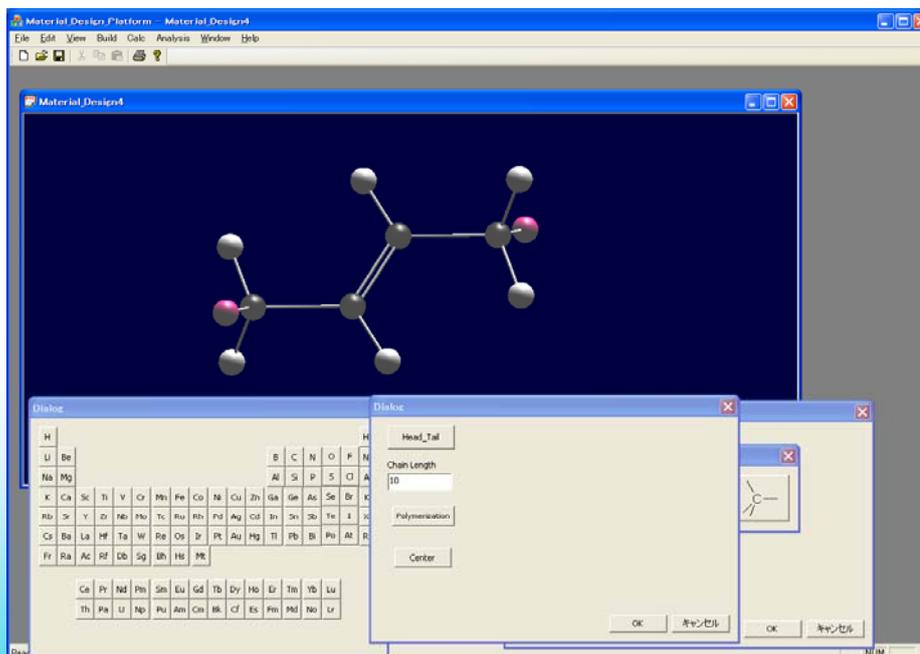
24

モノマー構造の構築



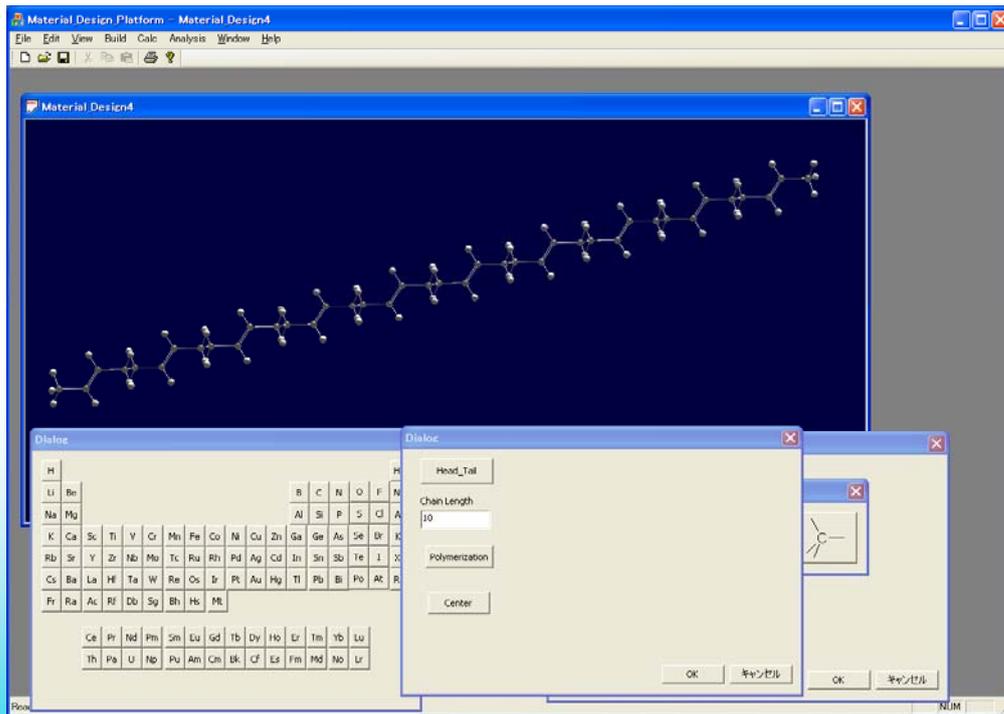
25

ヘッド原子とテイル原子の指定



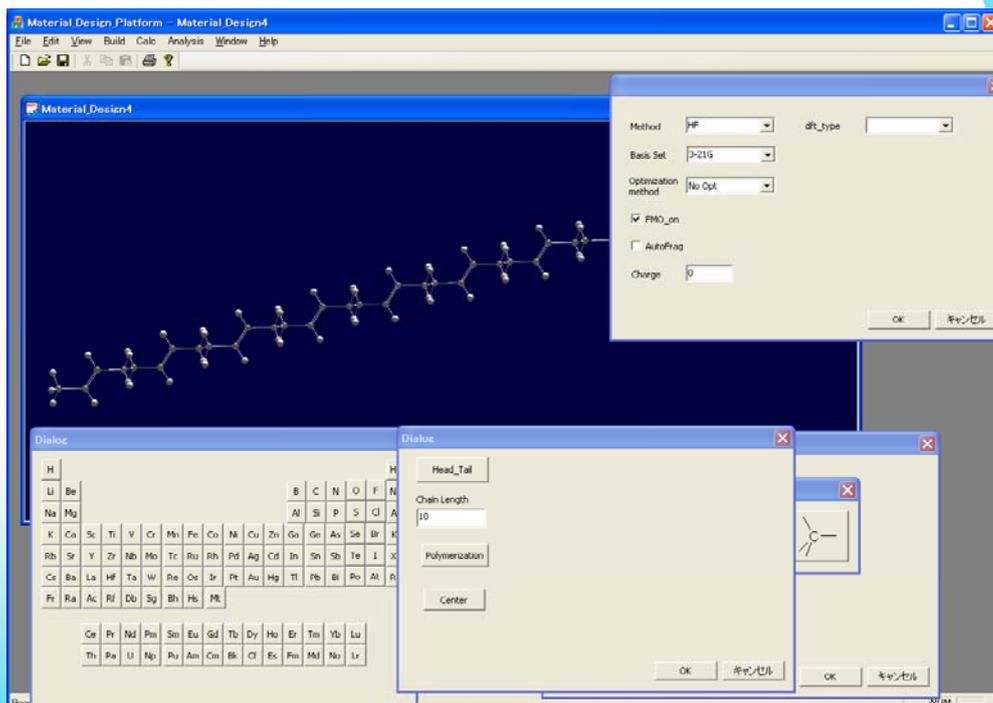
26

重合度を指定し、ポリマーを発生



27

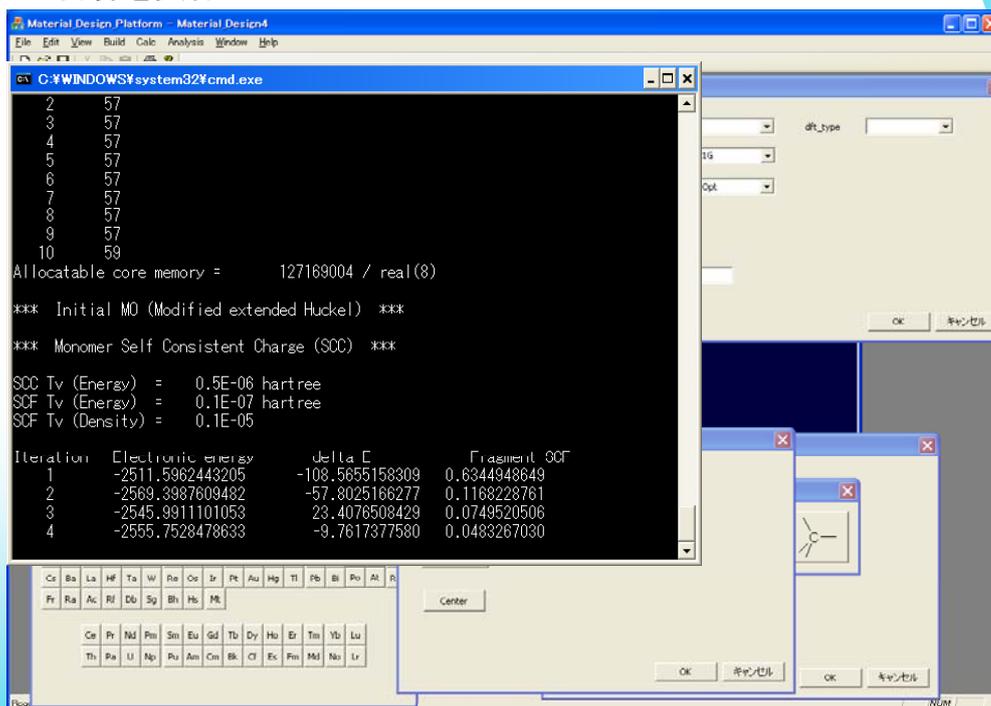
ADBSの計算条件を指定



FMOをonにするとモノマー単位でフラグメント分割されたADBS入力ファイルができる。

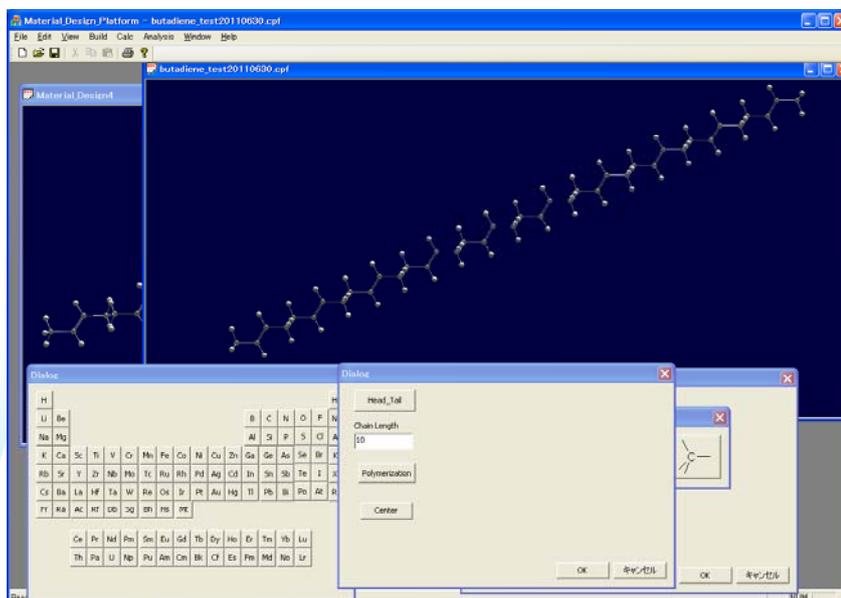
28

ADBSの計算を実行

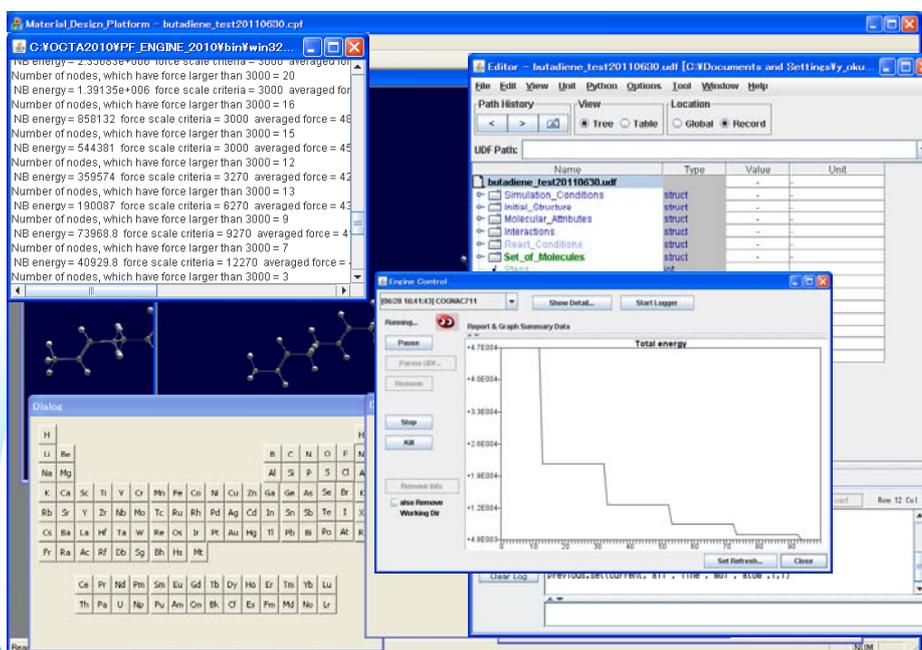


FMOをonにするとモノマー単位でフラグメント分割されたADBS入力ファイルができる。

計算結果の読み込みと構造表示。原子電荷等の情報も読み込む。

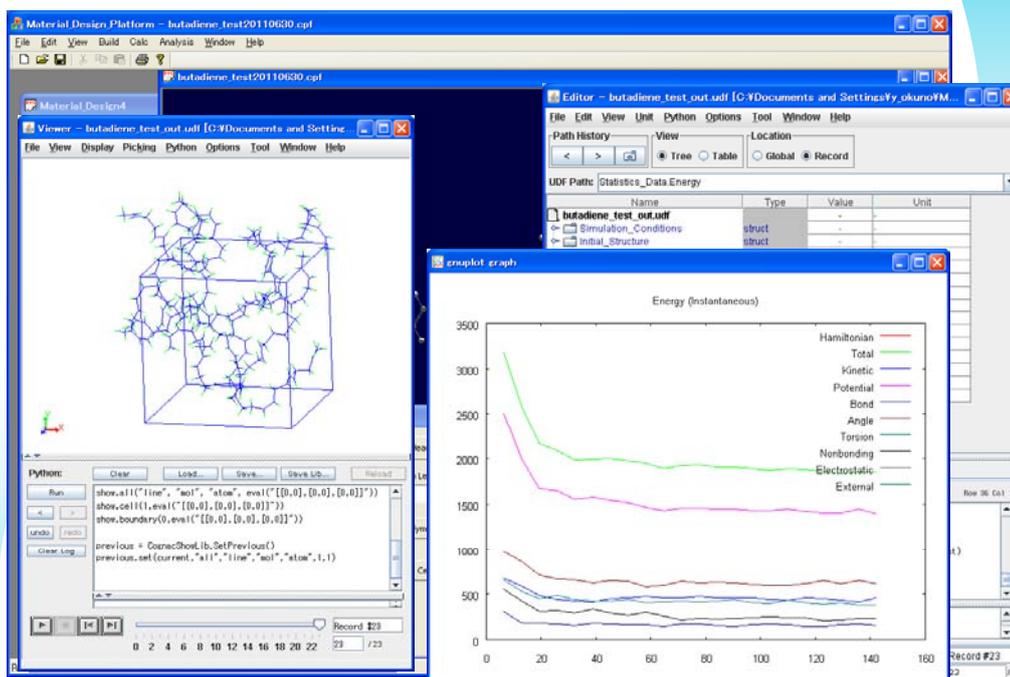


OCTAを起動し分子動力学計算を実行。ADBSで計算した原子電荷をOCTAの入力ファイルに取り込んでいる。ポテンシャルは、自動的にDreidingポテンシャルに設定。



31

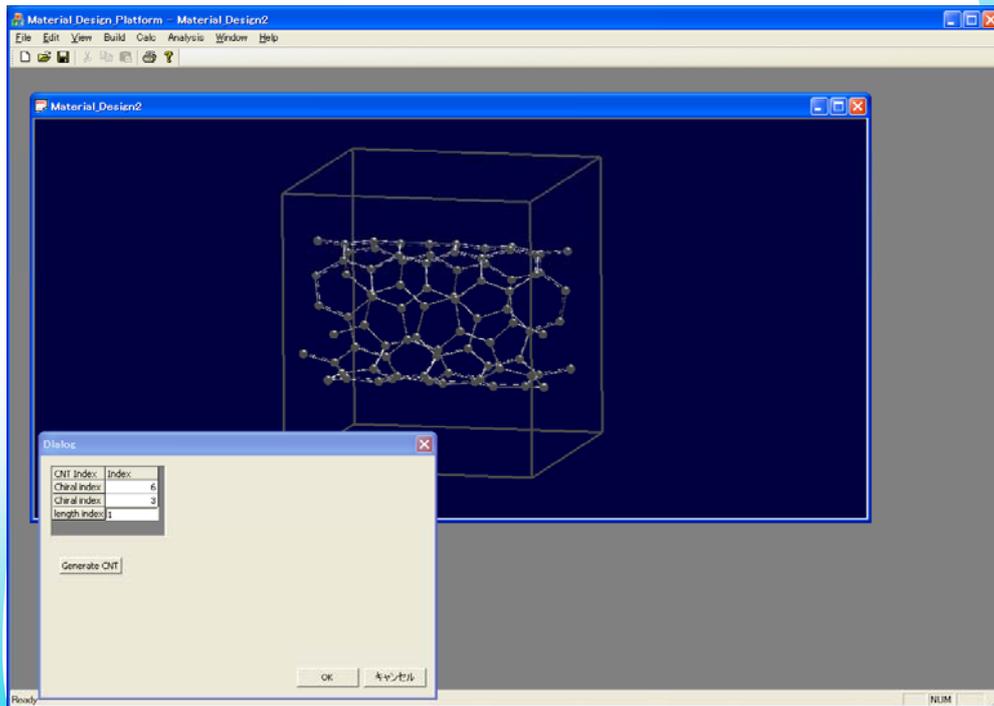
分子動力学計算結果の解析



定温定圧動力学計算により、温度と体積の関係から、ガラス転移温度の解析などが可能。

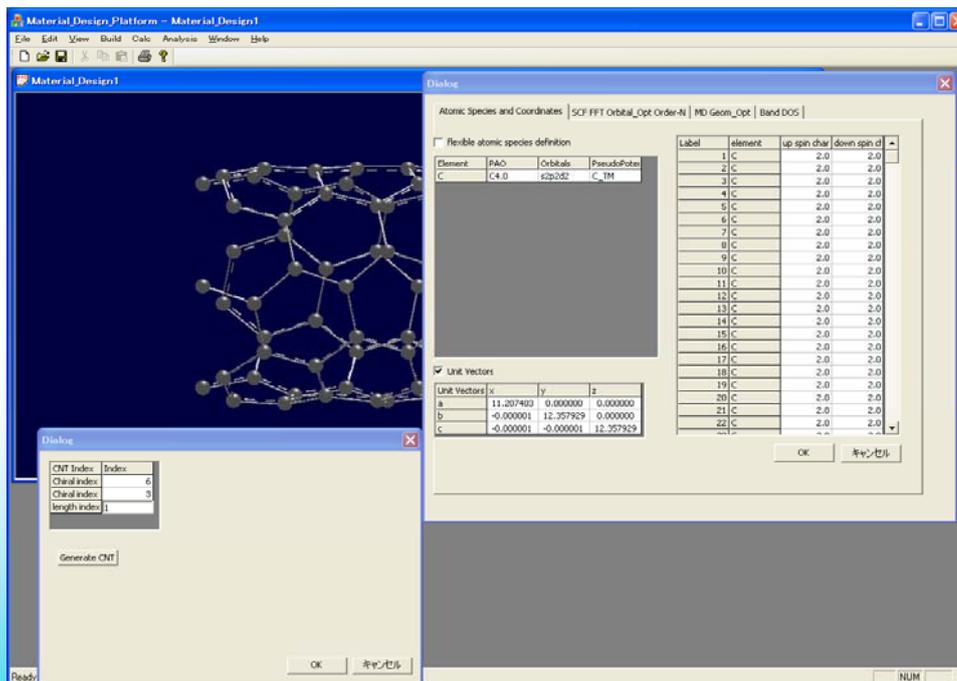
32

カイラル指数入力によるカーボンナノチューブ構造の構築



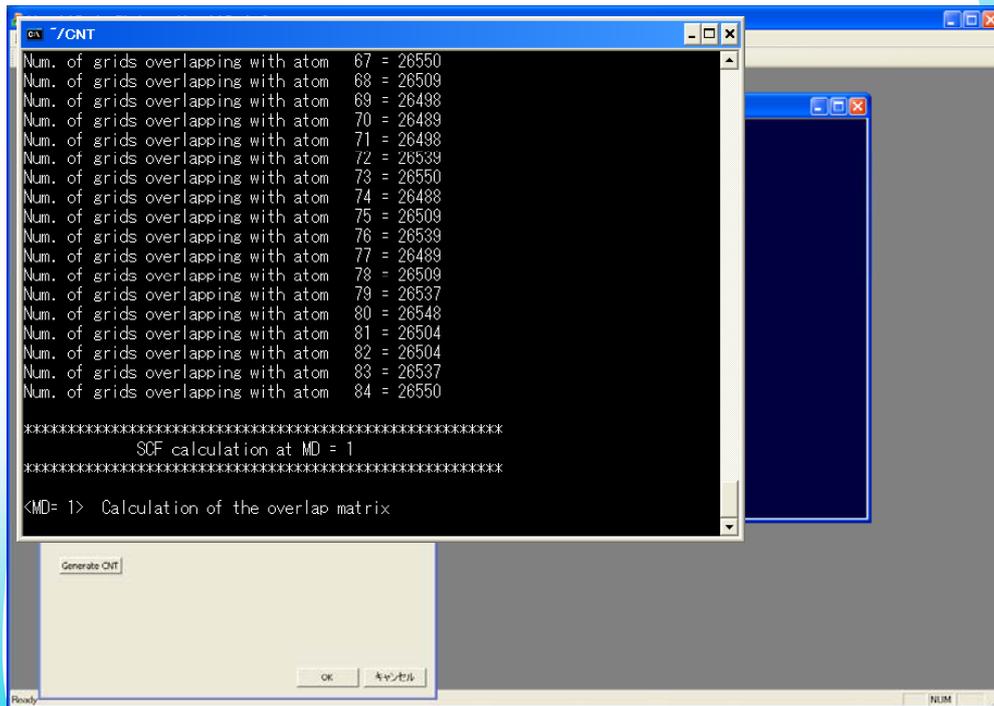
33

OpenMXの計算条件設定。数値局在基底や擬ポテンシャルの選択



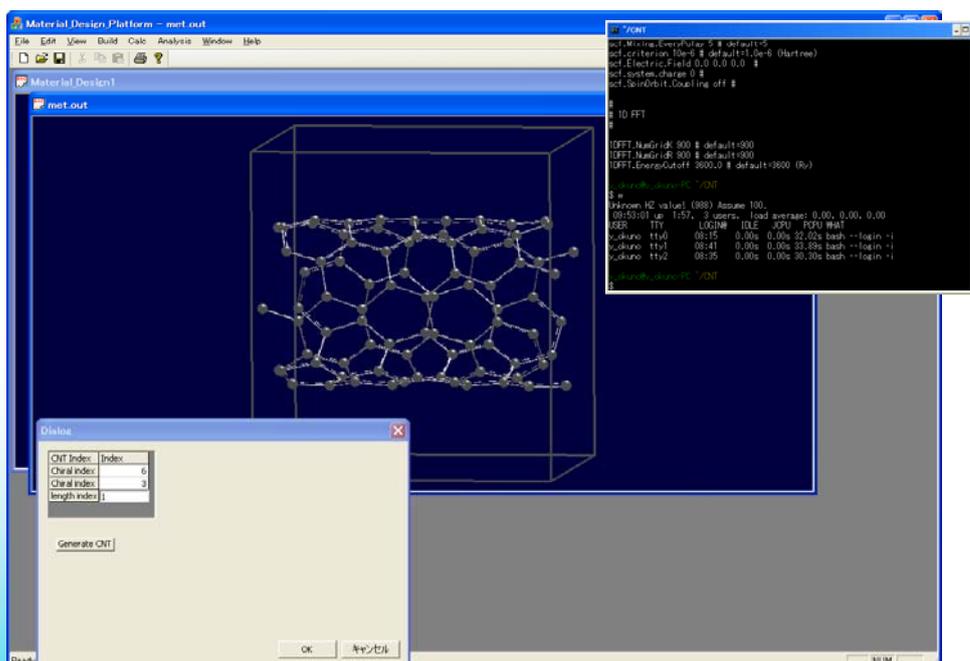
34

OpenMXでの構造最適化計算の実行



35

最適化構造の読み込み



36

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。

新製品紹介セミナー

～リチウム2次電池、材料設計統合システムのご紹介～

－ お問い合わせ －
アドバンスソフト株式会社
〒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6月30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.

