

リチウムイオン電池の電極材料である活物質、バインダー・導電助剤などの多孔質構造(1-100[μm]オーダー)は、充放電特性や劣化特性など電池性能に影響するため、電極設計では材料選択と同様に重要な因子と考えられる。電池開発のツールとして、設計値から特性を予測できる数値解析モデルの活用が進められているが、メソスケール構造の影響についてはBruggemanの式などで簡易に考慮したものが主流である。これに対し著者らは、2次元あるいは3次元モデルにより、電極多孔質構造を模擬した計算モデルの開発を進め¹⁾²⁾³⁾、さらに最適な電極構造を予測することで電極設計に対して重要な知見を与えることを目指している。近年では機械学習手法の研究が盛んであり、電池設計の最適化問題への適用にも応用されてきている⁴⁾。機械学習はここ数年で大きく発展し、数多くの文献、ツールが発表されていることから、新規参入の障壁が非常に小さい。また、データのみに基づく原理であることから、あらゆる技術分野でその活用が期待されている。そこで本稿では、3次元電極モデルと機械学習を組み合わせ、電極多孔質構造最適化手法を確立した事例を紹介する。

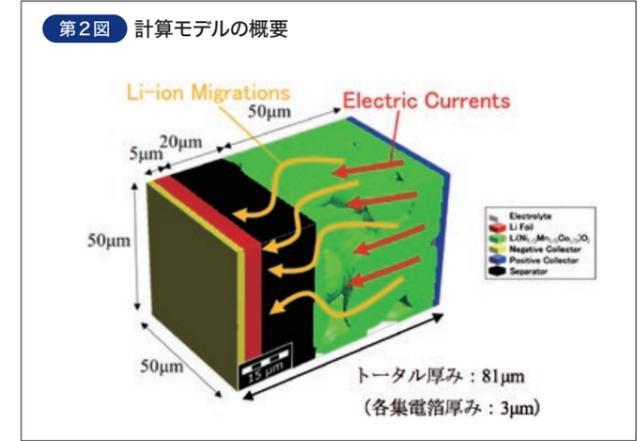


技術本部
計算科学センター
やまなか たくみ
山中 拓己



技術本部
計算科学センター
たかぎし よういち
高岸 洋一

本稿では、第2図に示すように集電箔・電極・セパレータ領域に対し、トータル厚さ81[μm]、断面50[μm]×50[μm]としてモデル化し、負極材はLi金属を想定したハーフセルとする。構造パラメータと同様に正極材・電解液の物性パラメータ(Li拡散係数、導電率、反応速度定数等)、温度(0[$^{\circ}\text{C}$]–50[$^{\circ}\text{C}$])と印加電流(1C–3C)について一様乱数により変化させ、310通りのデータセットを作成する。充電容量SOC0[%]–10[%]までの充電解析を実施し、それぞれ内部抵抗の時間平均値を算出する。



1.3 重回帰分析

計算の説明変数(入力データ)と目的変数(出力データ)の関係を重回帰分析により関数化する。重回帰分析の方法は線形重回帰などに加え、最近ではガウス過程、ランダムフォレスト、ANN(ニューラルネットワーク)等の機械学習モデルをもちいた重回帰モデル適用例が増えている⁴⁾。本稿では構造パラメータ、物性パラメータ、放電条件を説明変数、内部抵抗を目的変数とし、線形重回帰およびANNによる重回帰を適用する。

液内のLiイオン濃度分布の時間変化を第3図に示す。図のように、充電が進行するにともない、活物質内のLiイオンが減少し、電解液が増加する様子が確認できる。

1.4 計算結果 構造・物性パラメータの影響

全パラメータを中央値とした条件における活物質内および電解

全パラメータを中央値とした条件における活物質内および電解液内のLiイオン濃度分布の時間変化を第4図に示す。

C-1 人工構造をもちいた最適構造探索 I

1.1 人工的に構築した多孔質構造

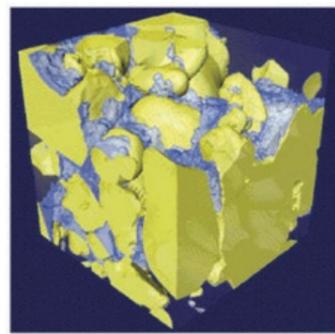
第1図(a)に、FIB-SEMにより取得した正極材構造を示す。図から電極の多孔質構造は複雑であることがわかる。多孔質構造を模擬する方法として、第1図(b)のように球凝集構造にて置き換える方法がよくもちいられる¹⁾²⁾。球凝集構造は構造パラメータ(粒度分布、体積分率)を変更し再構築すると、別の構造となる。このように、人工的に生成する球凝集構造は無数に生成でき、構造と構造的特徴量との関連性が明確であるため、多くのデータが必要とされる教師あり機械学習との相性が良い。

本稿では、当社試作電池の正極材構造をFIB-SEMにより取得(第1図(a))し、その構造パラメータ(平均粒径、分散、空隙率)を中央値として一様乱数で変化させ、310通りの正極材構造を作成する。なお、導電助剤については考慮せず、活物質と電解液(空隙)で構成されると想定する。

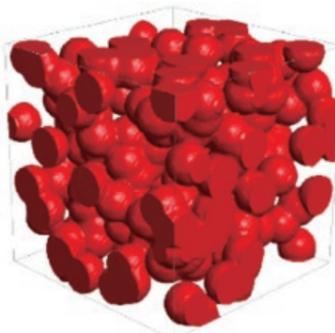
1.2 3次元充放電解析モデル

充放電時の電極内部の物理現象を再現する3次元計算モデルを構築する¹⁾²⁾。Newmanらが提唱するモデル⁵⁾を基に、電解質のLiイオン濃度を質量保存則、電解質の電位をNernst-Planckの式、活物質Li濃度を拡散方程式、活物質の電位をPoisson方程式、電気化学反応速度をButler-Volmer式により、それぞれ定式化し、全体を連成して各時刻の電位場およびLiイオン濃度場を求める。なお、これらの計算結果をもちいて、充放電時の内部抵抗が算出できる。

第1図 3次元電極多孔質構造

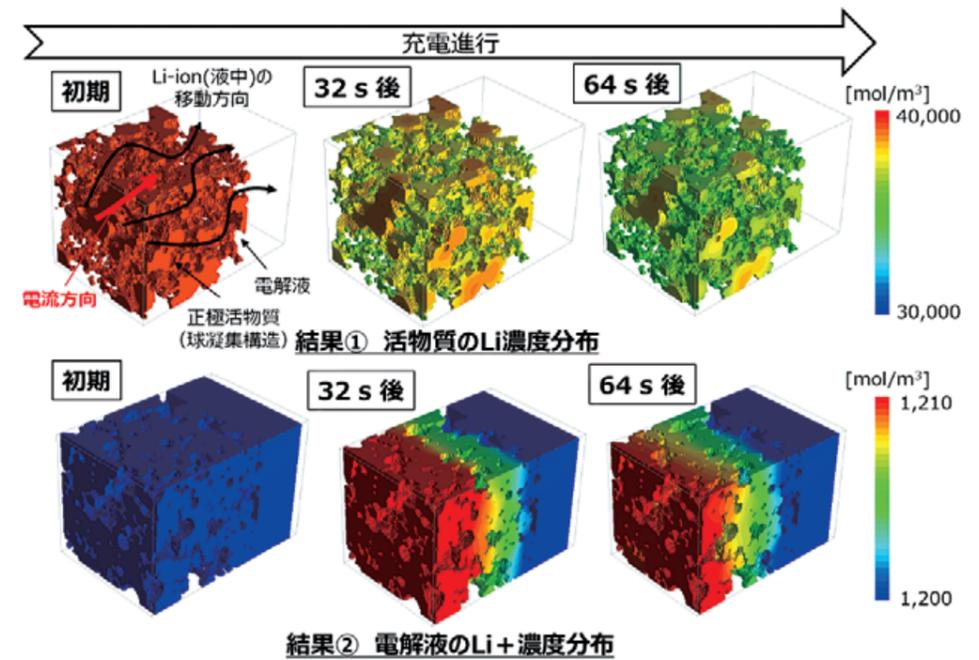


(a) FIB-SEMにより再現した3次元再構築像¹⁾ 活物質: $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$

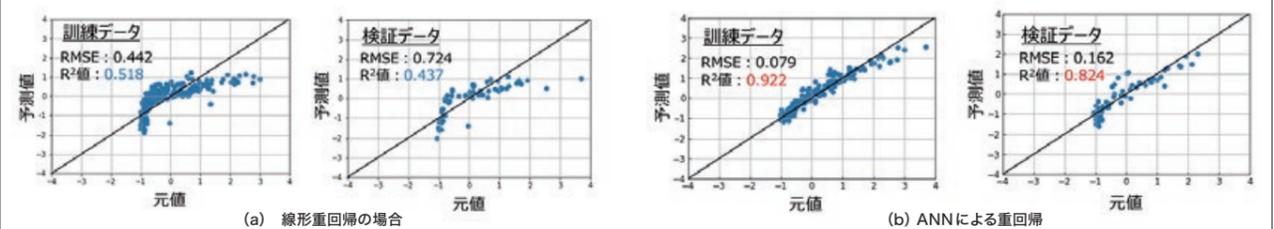


(b) 球凝集構造の例

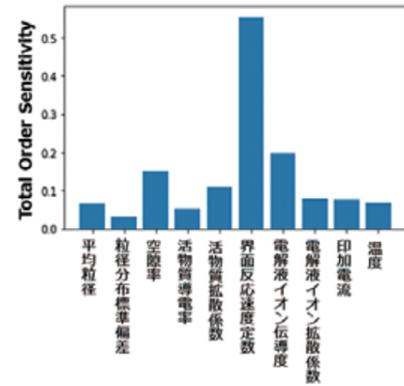
第3図 全パラメータを中央値とした条件における活物質内および電解液内のLiイオン濃度分布の時間変化



第4図 重回帰モデルの予測値と元値との比較



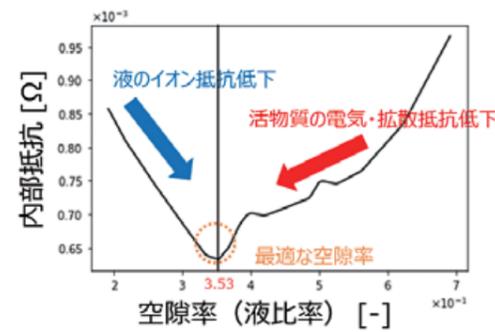
第5図 感度分析の結果I



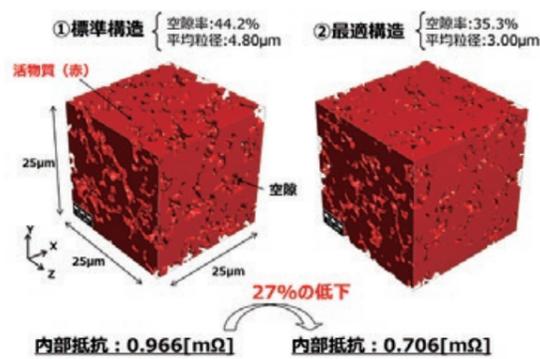
図から、線形重回帰の場合は決定係数が低いが、ANN 重回帰では決定係数が高く、非線形性が強い傾向があることがわかる。ANN 重回帰モデルによる各説明変数の感度分析結果を第5図に、空隙率と内部抵抗の関係を第6図に示す。空隙率(液比率)は構造パラメータとしてもっとも感度が高く、さらに35.3[%]で極小値となることがわかる。これは、空隙率(液比率)が増加すると電解液のイオン抵抗が低下し、空隙率(液比率)が低下(活物質比率が増加)すると活物質の電気抵抗・拡散抵抗が低下するためと考えられる。なお、反応速度定数をもっとも感度が高いことから、この系では反応抵抗が内部抵抗の主因子であると推測できる。

構造パラメータとして、中央値の場合と、最適値とされた空隙率35.3[%]および平均粒径3[μm] (今回の条件でもっとも小さい)における内部抵抗の計算結果の比較を第7図に示す。構造パラメータの変更により内部抵抗は27%減少した。

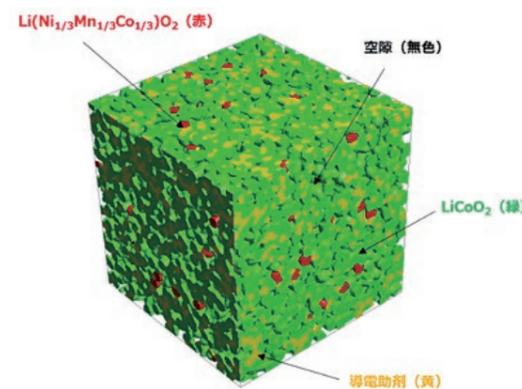
第6図 空隙率と内部抵抗の関係



第7図 標準構造と最適構造との比較



第8図 2種類の活物質および導電助剤が混在する電極構造 導電助剤の体積分率10.11%(最適構造)



C-2 人工構造をもちいた最適構造探索II

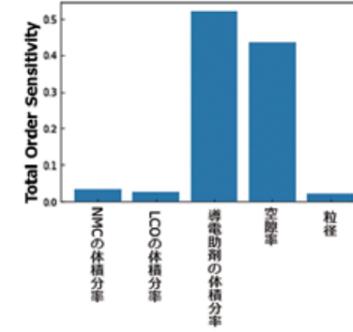
2.1 2種類の活物質および導電助剤の配合比最適化

実際のリチウムイオン電池電極では活物質とともに導電助剤を配合する。さらに活物質として複数の材料を使用する場合がある。そこで第8図に示すように、導電助剤と2種類の活物質(NMC: $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$, LCO: LiCoO_2)の配合を想定した計算モデルを構築し、前節の方法を応用してそれぞれの配合比が内部抵抗に与える影響を調査する。説明変数はNMC粒子、LCO粒子、導電助剤、空隙の体積分率および平均粒径とし、目的変数は内部抵抗とする。

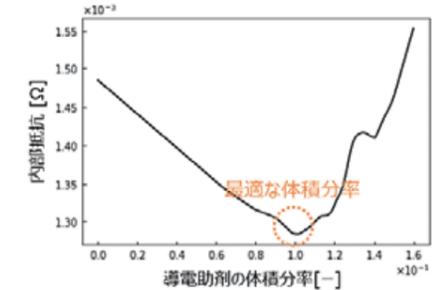
2.2 計算結果 活物質・導電助剤の配合比の影響

ANN 重回帰をおこない、感度分析の結果を第9図に、導電助剤と内部抵抗の関係を第10図に示す。図のように、導電助剤の体積分率をもっとも感度が高く、10.11[%]で極小値を示している(極小値を示す構造について、第8図に示す)。次に感度が高いのが空隙率(液比率)であり、活物質の影響は小さい結果となる。これは活物質の導電性は導電助剤にくらべて非常に小さく、固体の電気抵抗は導電助剤の量が律速となっているためと考えられる。

第9図 感度分析の結果II



第10図 導電助剤と内部抵抗の関係II



C-3 断面 SEM 像をベースとした最適構造探索

3.1 疑似3次元充放電解析モデル

1.2節で紹介した3次元充放電解析モデルは計算負荷が高く、モデル化する範囲を限定せざるを得ないが、その限定領域が電極全体を代表する仮定は実態と乖離する可能性がある。そこで著者らは2次元解析モデルをベースとして3次元的な接続の影響を取り入れる疑似3次元モデルを考案し、断面SEM像から得られた実形状への適用を報告している²⁾。

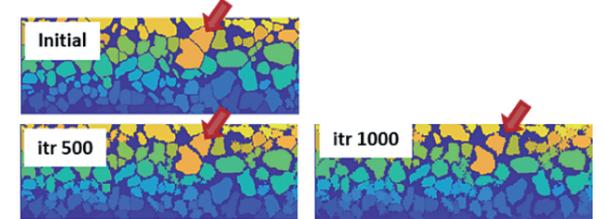
3.2 ベイズ最適化

パラメータ最適化手法の一つであり、ガウス過程とベイズ推定をもちいて、尤度を最大化するようにパラメータを探索する⁶⁾。局所解に陥りにくい利点があり、機械学習モデルのハイパーパラメータ推定等で利用される。

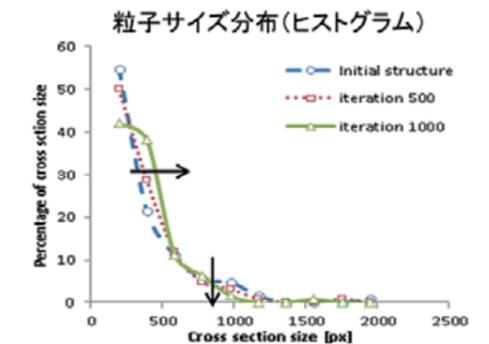
3.3 計算条件と結果

実際の電極構造(断面SEM像)をもちいた疑似3次元モデルによる放電シミュレーションをおこない、内部抵抗の時間平均値を求める。ベイズ最適化をもちいて内部抵抗を最小化する構造パラメータ(粒子間距離、粒子アスペクト比、接触面積)を探索した。各ステップにおける形状の変化を第11図に、粒子サイズのヒストグラムの変化を第12図に示す。図のように、反復回数の増大とともに活物質と電解液との接触面積が増加していくことが確認できる。

第11図 各反復数における形状の変化



第12図 粒子サイズのヒストグラムの変化



機械学習をもちいたリチウムイオン電池電極多孔質構造の最適構造探索手法を確立し、様々なパラメータが内部抵抗に与える影響を調査した。空隙率、反応速度定数、導電助剤の体積分率が内部抵抗に対して重要な因子であることが確認できた。また、構造パラメータを最適化することで約27%内部抵抗が低下した。さらに、ベイズ最適化をもちいて断面SEM像を基に最適な構造パラメータを探索し、接触面積が増加していくことを確認した。

機械学習をもちいた最適化手法はあらゆる分野に応用可能であり、今後も材料・プロセス・機械設計の様々な分野への応用を進めていく。とくに大量のデータが必要となる教師あり機械学習は数値解析との親和性が高く、数値解析分野に新たな可能性を与えるものと考えられる。リチウムイオン電池関連技術としては、構造最適化以外にもバッテリーパックの最適設計や安全性向上等の課題への応用を検討している。

参考文献 *1) 山上達也ほか: R&D神戸製鋼技報 Vo.64 (2014) No.2, p.99.
*2) 山上達也ほか: R&D神戸製鋼技報 Vo.66 (2017) No.2, p.120.
*3) 高岸洋一ほか: 第58回電池討論会予稿集(2017), 1120.
*4) B. Wu et.al.: Journal of Power Sources, Vol. 395 (2018), p.128.

*5) M. Doyle et.al.: Journal of Electrochemical Society, Vol 143 (1996), p.1890.
*6) E. Brochu et. al.: arXiv:1012.2599, (2010), p.1.