

# リチウムイオン二次電池の厚み変化に関する連成シミュレーション手法の構築

Estimation of Mechanical Behavior by Numeric-Statistic Coupled Simulation for Lithium-Ion Cells

久保 太  
Futoshi Kubo

秋元 雄大  
Yudai Akimoto

八木 晴久  
Haruhisa Yagi

芦田 高之  
Takayuki Ashida

中西 正知  
Masatomo Nakanishi

## 要 旨

リチウムイオン二次電池の充放電サイクル後の状態を事前評価するために、電池厚み変化の主な支配因子が合剤層の厚み変化であるというモデルに基づく数値解析、およびこれに統計解析を併用した連成シミュレーション手法を構築した。電池に対する要求仕様の多様化に迅速に対応するためには、電池設計の効率化が必要である。しかし、充電・放電時に電池内部では電気化学反応や反応に基づく電極の合剤層に厚み変化が生じるので、実験主体の開発では設計に必要な詳細現象をとらえるために多大な時間とコストがかけられていた。そこで、筆者らは電極の合剤層に生じる厚み変化から電池厚み変化を求める数値解析手法を構築した。また、統計解析を併用することで電池厚み変化、および電池厚み変化に対する設計変数の影響を予測するシミュレーション手法を構築し、設計期間の短縮が可能となった。

## Abstract

We developed a method for numerical analysis based on the supposition that thickness of cell is mainly influenced by that of the active mass layer and used that together with a numeric-statistic coupled simulation technique to predict the state after charge-discharge cycles of lithium-ion cells. Effective cell design is necessary to respond quickly to the diversification of demand for cell specifications. However, since electrochemical reactions and electrode thickness changes occur in a cell during cycles, it takes a lot of time and labor to grasp the details of the phenomenon with a design based on experimentation. Accordingly, we have developed a method of numerical analysis to compute the thickness change of cells based on electrode thickness change, and we have developed a simulation to predict the thickness change of cells and its influence of design parameters. We succeeded in reducing the required time compared to the conventional experimental approach.

## 1. はじめに

近年のエネルギー問題に対する解決策として、電力の有効活用を促進する二次電池のさらなる利用に社会的な関心が高まっている。特に今後、電子機器用途や車載用途、さらには非常時の緊急電源用途などに対する電池需要が拡大すると考えられる。搭載される商品の使用環境やニーズに合わせ、二次電池には高容量と安定したサイクル特性が求められており、これらにこたえられるリチウムイオン二次電池（以下、単に電池と記す）の使用が要望されている。

対象商品の広がりとともに、電池に要求される容量および外寸法は今後さらに多岐にわたることが予想される。要求仕様ごとに電池を設計して試作し、電池特性（例えばサイクル特性など）を評価するためには多大な時間を要すると想定される。例えば、充放電特性の評価には、電池の試作に数日、さらに電池容量と環境温度によって差異はあるが、充電・放電のサイクル（以下、充放電サイクルと記す）試験を行うために1サイクルにつき1/3日程度の期間が必要で、数百サイクルの試験結果を得るためには時間がかかる。よって、実際の試作以前に事前評

価を行い、試作回数を低減する手法が確立できれば、電池設計に要する期間を短縮することができる。

このような設計期間短縮のための有効な手段に数値解析を用いた事前評価手法があり、従来から強度設計や流路設計、工程設計など多くの分野で適用されてきた。しかし、本稿で取り扱う電池の充放電サイクル中の挙動を数値解析によって忠実に求めるためには、力学と電気化学の関連する複数の物理現象および化学現象の相互影響や、外部温度など環境条件による影響を考慮しなければならないために、膨大な解析コスト（メモリーや外部記憶装置などの物理的コスト、および解析実行時間）がかかる。このことから、数値解析を用いた場合でもデータの積み上げに時間がかかるという問題は十分に解決されない。

そこで、本稿では電池設計期間の短縮を目的に、電池厚み変化の主な支配因子が合剤層の厚み変化であるというモデルに基づいた数値解析、およびこれに統計解析を併用した連成シミュレーション手法を事前評価手法として構築し、実対象に対して適用した結果と得られた知見を記述する。

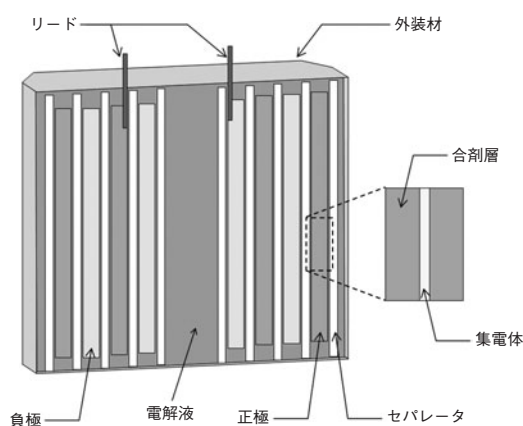
本稿の構成は次の通りである。第2章では、背景とな

る電池の基本構造および開発課題を記述する。第3章では、少ない解析コストで充放電サイクル時の電池厚み変化を再現するための数値解析手法を記述する。第4章では、さらに解析コストを削減するための手法として、数値解析と統計解析を併用した連成シミュレーション手法を記述する。第5章では、第4章で提案した手法の適用例を記述する。第6章で本稿のまとめ、および今後の課題と展望を記述する。

## 2. 電池の基本構造とその挙動

### 2.1 電池の構成

電池は正極と負極、およびセパレータが積層構造を有し、外装材で包まれるとともに、その内部は電離したリチウムイオンが内部で移動可能な電解液で満たされている。さらに正極と負極はそれぞれ集電の役割を担う金属芯材からなる集電体とリード、イオンの受け入れ/放出の役割を担う合剤層で構成されている（第1図）。なお、合剤を集電体上に塗工する工程を経て合剤層が形成される。



第1図 リチウムイオン二次電池の基本構成

Fig. 1 Basic structure of lithium-ion cell

### 2.2 充放電サイクルにおける電池の力学的挙動

合剤層形成時の塗工工程によっては、充放電サイクルを経るにつれて正極および負極の膨張が起こり得る。電池と搭載製品との寸法整合性の観点から、電池の寸法変化は避けるべき問題であり、従来から合剤や電解液の組み合わせの探索、集電体やリードの材料選定などの対策がなされており、現在では電池の寸法変化は抑えられている。しかし、今後さらなる高容量化と寸法多様化が見込まれることに加え、急速充電などの過酷な環境下で使用されることも想定したうえで、事前にサイクル経過に

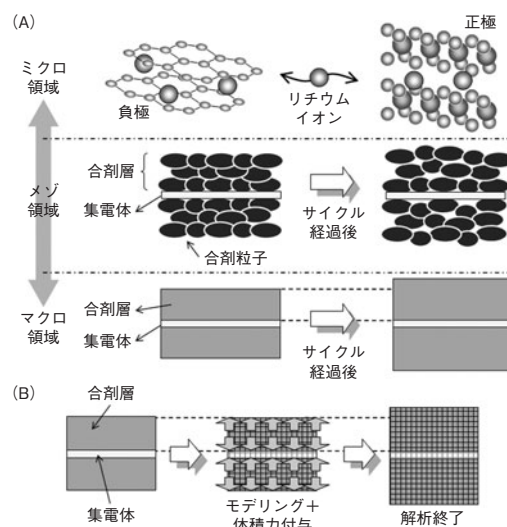
おける電池全体の寸法変化を見込むことで、電池設計期間の短縮を図ることができる。

ここで、合剤層の寸法変化の要因を整理する。合剤層形成時の塗工工程に起因する残留応力が徐々に解放され、合剤粒子の配置が変化することにより、見かけ上、合剤層の厚み変化が生じると想定される。この合剤層の厚み変化は、正極/負極間距離の変化など、電池内部の構造の不均一性を生じる要因となり、局所的な電位差などの二次的な不具合が生じる可能性がある。よって、電池の寸法変化を抑えることが、電池特性の安定を最低限担保する条件であると考え、本稿では電池の寸法変化に焦点を絞って記述する。

## 3. 数値解析

### 3.1 合剤層の力学的挙動のモデル

電池の寸法変化の要因である、合剤の厚み変化を数値解析で扱うために、充放電サイクル中に合剤層に生じる現象を、観測される寸法領域で整理した。電気化学的な現象であるリチウムイオンの授受はマイクロ領域（オングストロームオーダー）、合剤粒子の配置変化はメゾ領域（マイクロメートルオーダー）、正極および負極の合剤の厚み変化はマクロ領域（ミリメートルオーダー）の範囲で生じるものと定義した（第2図（A））。電池寸法はミリメートルオーダーであるため、イオン授受や合剤粒子の配列変化を含めてモデル化すると、スケール差が $10^3 \sim 10^7$ 倍と極めて大きくなり、数値解析実行の際に膨大な解析コストが必要となる。よって本稿では、合剤層を電池寸法



第2図 合剤層の (A) 形状モデル, (B) 境界条件の設定

Fig. 2 (A) Structural model and (B) Set of boundary condition

と同じマクロ領域でモデル化し、単一の材料として扱った。

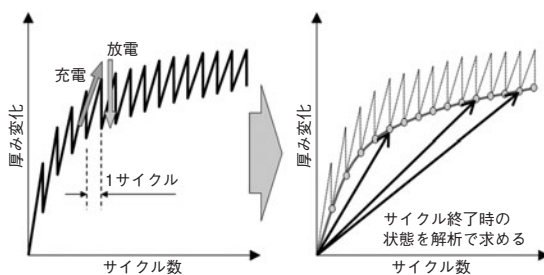
また、塗工工程に起因する残留応力が解放されることで合剤層は厚み変化を生じることから、合剤層の厚み変化を引き起こす駆動力を、仮想的な体積力として境界条件に設定した（第2図（B））。

### 3.2 充放電サイクル中の電池厚み変化の解析

電池の寸法変化は、主に正極と負極、セパレータの積層方向に発生する。具体的には、円筒型電池であれば直径、角型などの矩形型電池であれば厚み（矩形断面短軸方向）や幅（矩形断面長軸方向）の寸法が変化する。本稿では、一例として矩形型電池の厚み変化を取り上げる。

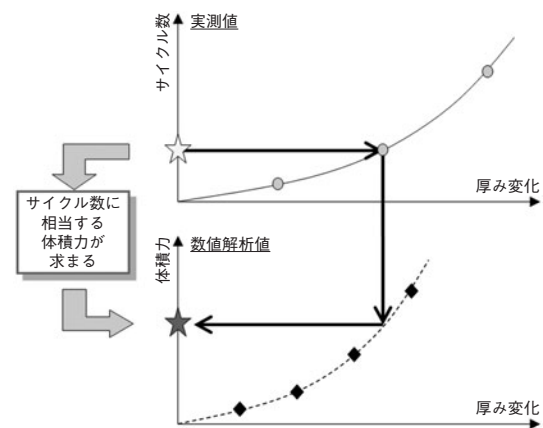
充放電サイクル中に生じる電池厚み変化を再現する場合、数値解析手法として一般的には非線形解析や区間線形解析を用いるが[1]、充電／放電によって生じる合剤層の厚み変化を忠実に再現するためには多大な解析実行時間を要する。本稿で対象とする電池厚み変化については、あるサイクル経過時点の状態を再現すれば十分であることから、上述したモデルに基づいてサイクル数に応じて合剤層内部にさまざまな値の体積力を与え、逐次的に数値解析した（第3図）。

なお、ここでは実電池を1つ作製してサイクルごとの電池厚み変化の実測値を得た。得られたサイクルごとの実測値と、合剤層内の体積力をさまざまな値に設定し数値解析して得られた電池厚み変化の値を比較し、サイクル数に相当する体積力の値を求めた（第4図）。



第3図 逐次解析による充放電サイクルのモデル化

Fig. 3 Modeling for charge-discharge cycle with step-by-step analysis



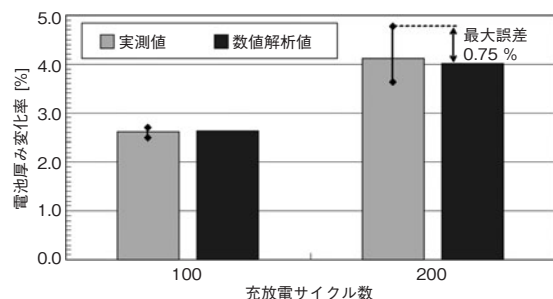
第4図 サイクル数と体積力の関連付け

Fig. 4 Correlation between cycle and body force

### 3.3 数値解析の精度検証

実電池Aを作製し、充放電サイクル数ごとの電池厚み変化を実測した。次に、電池Aの数値解析モデルを作成し、実測値と数値解析値が合致するように合剤層内の体積力を調整した。

上述の手順で得た合剤層内の体積力を用い、電池Aとは合剤層の材料組成が同等で、電池の寸法だけが異なる電池Bの数値解析値と実測値との誤差は最大で0.75%であった（第5図）。電池Aと電池Bの数値解析には汎用パーソナルコンピュータ（メモリ：4 GB、CPU：XeonX5270、3.5 GHz）を用い、200サイクル後の電池厚み変化を解析するために要した時間は、いずれも8時間程度であった。一方で、同じサイクル数での電池厚み変化の実測値を得るためには1箇月程度の時間を要した。精度を維持しながら短時間で電池厚み変化を事前評価できたことから、数値解析の実活用のもとを得た。



第5図 実測値と解析値の比較

Fig. 5 Comparison between experimental and analysis

#### 4. 連成シミュレーション手法の構築

電池の設計変数を変更する場合には、形状モデルや境界条件を再構築および再設定し、改めて数値解析する必要があるが、開発期間が定められており、数値解析の実行に割り当てられる時間は限られる。そこで複数の数値解析結果に対して統計解析を行うことにより、実際には数値解析していない構造の電池についても充放電サイクル後の厚み変化を予測することを目的に、回帰予測式を構築した。

回帰で得た予測式は一般的には(1)式の形で表される。また、同時に予測値に対する説明変数の相対的な影響度合いを示す寄与率が得られるため、設計変更の際にどの変数から優先的に変更すべきかの指針が得られる。

$$Y = b + \sum a_i x_i \dots \dots \dots (1)$$

ここで、 $Y$ は回帰予測する目的変数、 $b$ は定数、 $a_i$ は回帰係数、 $x_i$ は説明変数、 $i$ は回帰予測に用いる説明変数の数である。

目的変数は電池厚み変化、説明変数は電池の設計変数として統計解析した。ただし、説明変数同士の相互作用が事前に判断できない状況も考えられることから、回帰分析には多重共線性の影響を受けないPartial Least Squares 回帰（以下、単純にPLS回帰と記す）を用いた[2]。

#### 5. 実開発への適用

##### 5.1 対象とする電池の設計変数

提案手法の適用例として、矩形型の電池を対象とした連成シミュレーション結果を示す。設計変数として、正極や負極の集電体や合剤層などの部材にかかわるものと、電池全体の初期の厚みや幅、正極リードと負極リードの間隔などの電池構造にかかわるものを設定し、それぞれ水準を設定して数値を割り振った（第1表）。これらの組み合わせすべてを数値解析するのではなく、ランダムに条件を選び出して実施した。

第1表 電池開発の設計変数

Table 1 Design-parameters for lithium-ion cell

		設計変数			
部材	正極	集電体	厚み	剛性	
			弾性係数		
		合剤層	厚み		
	負極	集電体	厚み	剛性	
			弾性係数		
		合剤層	厚み 体積力 (サイクル数)		
電池構造	電池全体の厚み				
	電池全体の幅				
	正極リードと負極リードの間隔				

#### 5.2 数値解析結果への統計解析

設計変数を割り振った条件について、得られた数値解析結果について統計解析した。ここでは、統計解析によって構築した回帰予測式と、式から得た知見について記述する。

##### 〔1〕回帰予測式の構築

電池厚み変化を初期の電池厚みで除した値を目的変数、設計変数を説明変数とした統計解析から得た回帰予測式は(2)式の通りである。ここで、サイクル数をそのまま説明変数として用いた場合よりも、サイクル数の平方根を説明変数として用いた場合に統計的な当てはまりが高い結果を得た。

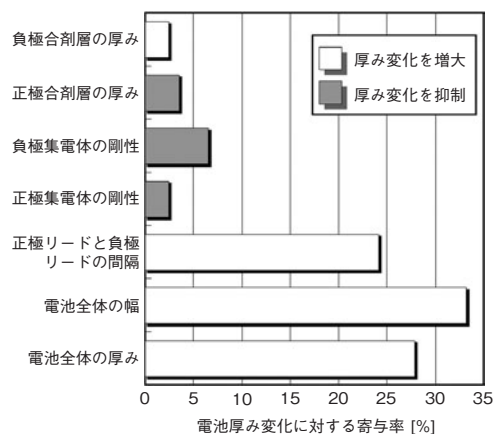
電池厚み変化率

$$= 8.6e^{-1} - 1.7e^{-2} \times [\text{正極集電体の剛性}] - 5.0 \times [\text{正極合剤層の厚み}] - 1.1e^{-1} \times [\text{負極集電体の剛性}] + 9.7e^{-1} \times [\text{負極合剤層の厚み}] + 4.1e^{-3} \times [\text{サイクル数}]^{1/2} + 7.2e^{-3} \times [\text{電池全体の厚み}] + 5.0e^{-4} \times [\text{電池全体の幅}] + 5.0e^{-4} \times [\text{リードの間隔}] \dots \dots \dots (2)$$

##### 〔2〕目的変数に対する寄与率

回帰予測式と同時に、電池厚み変化に対する設計変数の相対的な影響度が寄与率として得られた（第6図）。対象とした構成の電池では、サイクル数の増加に加えて、同じ材料を使っている場合でも電池全体の初期の厚みや幅、および正極リードと負極リードの間隔が大きいほど電池厚み変化が大きくなるのがわかる。

一方で、正極や負極の集電体の剛性が大きいほど電池厚み変化を抑制できるのがわかる。つまり、厚みや幅などの電池全体の寸法があらかじめ要求される仕様で決



第6図 設計変数の寄与率

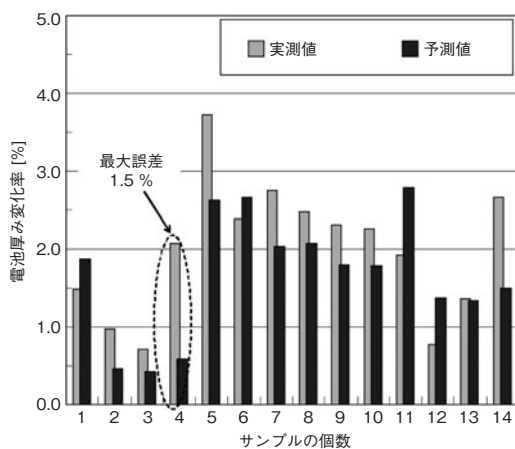
Fig. 6 Variable importance of design parameters



まっている場合には、電池設計の段階で正極や負極の集電体の剛性を高める、可能な範囲でリードの間隔を小さく設定するなどの指針を得ることができる。

### 5.3 連成シミュレーション手法の精度検証

形状がそれぞれ異なる14個のサンプルを新たに作製し、充放電サイクル後の電池厚み変化の実測値を得た。また、これらの電池の設計変数を(2)式に代入して電池厚み変化の予測値を得た。その結果、予測値と実測値の誤差は最大で1.5%であること(第7図)から、実活用のめどを得た。



第7図 実測値と予測値の比較

Fig. 7 Comparison between experimental and predict

## 6. まとめ

電池の設計期間を短縮することを目的として、電池厚み変化の主な支配因子が合剤層の厚み変化であるというモデルに基づく電池厚み変化に関する実試作前の数値解析、およびこれに統計解析を併用した連成シミュレーション手法を構築した。

合剤層のマイクロ領域での電気化学的挙動をマクロ領域での力学的挙動に近似したモデルを用いることにより、汎用パーソナルコンピュータを用いて解析時間1日での計算が可能となった。解析値と実測値の誤差は0.75%程度であり、数値解析精度の維持と実開発への適用性を両立可能な解析実行時間とすることができた。

また、連成シミュレーション手法については、設計変数を割り振った数値解析結果に対するPLS回帰により、実際には数値解析していない設計条件の電池においても厚み変化を予測することが可能になった。回帰予測式は電池厚み変化を設計変数の結合で表現するものであり、設計変数の値を変更した電池の場合でも、厚み変化を機

械的に求めることができる。この連成シミュレーション手法による予測値と実測値の誤差は1.5%程度であり、予測精度を維持しながら、電池設計者の試行錯誤回数を低減する手法を構築できた。

今後、電池開発において数値解析と統計解析を併用した連成シミュレーション手法による設計を進めるとともに、本手法の適用範囲を電池寿命評価にまで拡大し、電池開発に高い信頼性をもって貢献するため、電解液をはじめとする電池内の多くの材料挙動を扱えるシミュレーション手法の構築を進める。

### 参考文献

- [1] 鷲津久一郎 他, “有限要素法ハンドブック I 基礎編,” 培風館, pp.173-181, 1981.
- [2] Manabu Kano et al., “Inferential control system of distillation compositions using dynamic partial least squares regression,” J. Process Control, vol.10, no.2-3, pp.157-166, 2000.

### 執筆者紹介



久保 太 Futoshi Kubo  
モノづくり本部 生産技術開発センター  
生産技術研究所  
Production Engineering Lab.,  
Production Engineering Development Center,  
Global Manufacturing Div.  
博士 (工学)



秋元 雄大 Yudai Akimoto  
モノづくり本部 生産技術開発センター リチウムイオン電池モノづくり革新プロジェクト  
Lithium-ion Battery Manufacturing Innovation Project, Production Engineering Development Center, Global Manufacturing Div.



八木 晴久 Haruhisa Yagi  
モノづくり本部 生産技術開発センター リチウムイオン電池モノづくり革新プロジェクト  
Lithium-ion Battery Manufacturing Innovation Project, Production Engineering Development Center, Global Manufacturing Div.



芦田 高之 Takayuki Ashida  
モノづくり本部 生産技術開発センター  
生産技術研究所  
Production Engineering Lab.,  
Production Engineering Development Center,  
Global Manufacturing Div.



中西 正知 Masatomo Nakanishi  
パナソニック プロダクションテクノロジー (株)  
Panasonic Production Technology Co., Ltd.