

電池開発現場での活用を目指した二次電池 シミュレーション技術開発（２）

茂木春樹ⁱ 仮屋夏樹ⁱⁱ 高山務ⁱⁱⁱ 米田雅一^{iv}

Development of Simulation Technologies for Battery Manufacturer, Part II

Haruki MOTEGI Natsuki KARIYA Tsutomu TAKAYAMA
Masakazu YONEDA

当社では、電池シミュレーション技術が電池の開発現場にとって真に「使える」ツールとなるよう、大学をはじめとした外部の機関に協力を仰ぎながら技術開発を進めている。本稿では、リチウムイオン二次電池を対象として、シミュレーション活用にかかるコストと結果の確からしさを両立させるために、当社で確立した電池モデルのパラメータ決定方法、および実測とシミュレーションの検証結果について述べる。あわせて、電池開発や電池システム開発への活用方法についても例示する。

(キーワード): 二次電池, リチウムイオン二次電池, シミュレーション, パラメータ決定, モデルベース開発

1 はじめに

当社では「電池開発現場でシミュレーション技術を活用する」という観点を主眼に置き、リチウムイオン二次電池 (LiB) を中心として、全固体電池、フロー電池などの様々な電池の物理モデル開発やそれらモデルの運用方法開発など、関連する技術開発に取り組んできた。本稿では LiB を対象として、電池の詳細な物理モデルとモデルを効率的に活用する方法、実測との検証結果について述べ、および電池開発や電池を用いたシステム開発への活用方法についても言及する。

2 シミュレーションの活用と課題

予測・評価技術として活用可能なシミュレーション技術は、近年の製造業における開発において重要な役割を果たしていることは言うまでもないが、電池開発や電池を活用したシステムの開発（本稿では

セルからシステムの開発まで含めて「電池開発」と表記する）においても同様に様々な目的でシミュレーション技術が活用されている。ここでは、電池開発へのシミュレーション活用や課題について述べる。

2.1 電池シミュレーションの活用

LiB のセルは正極・負極活物質、セパレータ、電解質、集電体、導電助剤、バインダ、およびその他の添加剤などから構成されており、それぞれに多くの候補材料が存在する。LiB のセル開発においては、これら候補材料の中から容量、出力、寸法などの要求仕様を満たす組合せを探し、寿命と安全性も含めて担保する必要がある。寿命や安全性の確保についてはセルだけでなく、モジュールやパッケレベルの構造、バッテリーマネジメントシステム (BMS) による制御も含めて担保されるため、こうした材料レベルからシステムレベルまでの開発にあたっては、試作と試験を繰り返す必要があることは言うまでもないだろう。

寿命評価など長期間に渡る試験は、決められた開

ⁱ サイエンスソリューション部 デジタルエンジニアリングチーム チーフコンサルタント

ⁱⁱ サイエンスソリューション部 デジタルエンジニアリングチーム コンサルタント

ⁱⁱⁱ サイエンスソリューション部 デジタルエンジニアリングチーム シニアコンサルタント 博士 (理学)

^{iv} サイエンスソリューション部 デジタルエンジニアリングチーム 次長

発期間内において実時間で評価することは難しく、加速試験などで代替するが、手戻りも含めると膨大なリソースをかける必要があると聞く。また、不具合の発生要因や劣化要因を特定するためには、セルの解体検査や高度な計測・分析技術を活用することがあるものの、それらの計測・分析にも負荷がかかる上、先端的な技術を駆使しても定量的な把握は難しい。これらは電池開発において、民間企業の大きな負担となることは想像に難くない。

こうした開発負荷のなかでも、更なる性能向上と安全性確保を両立させるための開発は続いており、シミュレーション技術の活用による開発の効率化を目指す流れは必然であったといえる。実際、近年様々な取り組みが各国で進められており、LiBのシミュレーション技術は、初期性能予測、劣化予測、内部状態分析などに活用されるだけでなく、発熱・温度分布評価、Li析出の有無、熱暴走時の評価などの安全性評価にも用いられている¹⁾。シミュレーションでは、形状や作動条件を任意に変更することができ、適切な活用を行うことで試作・試験よりも速く、定量的な分析も可能となるため、セル開発からBMSをはじめとしたシステム制御の開発まで様々なスケールで活用されている。

しかしながら、民間企業における電池やそのシステムの開発に対してシミュレーション技術を活用するためには、課題が存在しているのが現状であり、特に国内においては十分に活用が進んでいるとは言えない状況である。

2.2 シミュレーション活用時の課題

前稿²⁾でも電池シミュレーション活用における3つの課題と必要な技術について述べたが、本稿でも表1に再掲する。尚、これらの課題は後述する電池シミュレーションの物理モデルのように、複数の物理現象が相互に関連するマルチフィジックス解析共通の課題でもある。

表1の課題①、課題②については、LiBの物理モデルが実装されたソフトウェアがいくつか市販されており、部分的には解決されつつある。当社でも解析対象の規模や要求アウトプットに応じて適切な解析方法や物理モデルを適用できるように、柔軟な拡張が可能なシミュレータを独自に開発してきている^{3,4)}。

最大の課題は残る課題③にあり、これは電池シミュレーションが「実験とシミュレーションの連携が不可欠」という特徴を有することに起因している。

たとえば、LiB内部の詳細な反応分布やLi⁺濃度分布などを得るためには、LiB内部の電気化学反応、輸送現象など複数の物理現象を考慮した詳細なモデルを活用する必要があるが、このような詳細なモデルの実行には多くの物性値やパラメータが存在する。これらパラメータを決めるためには、実験が必要となり、試験を減らすためにシミュレーションの活用を試みたのに、シミュレーションを実行するための測定が新たに増加することになる。また、実測だけでは決定が困難なパラメータも存在することも電池シミュレーションの活用を難しくしている。

つまり、シミュレーションによる予測・評価の定量性を求めるほど、必要となる測定が増えるとともに、測定の正確性も要求されるため、電池シミュレーション活用にあたっては評価目的と実験にかかるコストのバランスを取ることが重要となる。このことが、電池開発にシミュレーションを活用する際の大きな課題といえよう。

当社では、民間企業における電池開発へシミュレーションを活用することを想定し、限られた実測データから確からしい解析結果を得るための技術開発を進めてきた。本稿では、LiBの詳細な物理モデルを用いた内部状態分析を効率的に運用するために開発した修正モデルと少ない実測データからパラメータを決定する方法、および実際の測定データに適用した結果について述べる。

表1 電池シミュレーション活用時の課題

課題	必要となる技術	説明
①モデル化の課題	モデリング技術	要求アウトプットと計算コストを両立しつつ、複数の物理現象を適切にモデル化する必要がある、背景理論や数理的な専門知識が必要となる。
②計算の収束の課題	数値計算技術	マルチフィジックス計算を正しく収束させるためには、非線形解法（強連成・弱連成）、行列解法（直接法・反復法）などの専門知識が必要となる。
③運用の課題	実測とシミュレーションを連携させる技術	実測データから適切にパラメータを決定しないと妥当な結果を得られない場合があり、背景理論や実測値の分析に関するノウハウや専門知識が必要となる。

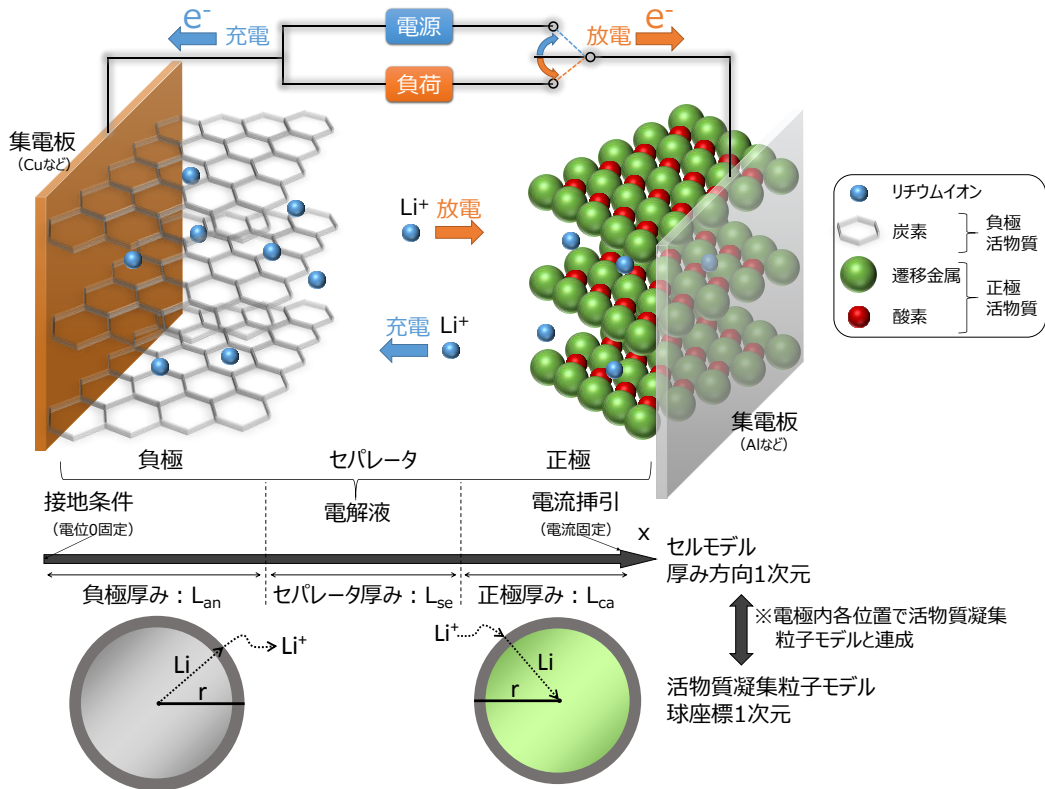


図1 DFNモデルの概念図

3 LiBの物理モデル

本稿で用いた解析モデルは、LiB内部の主要な物理現象をモデル化したDoyle-Fuller-Newman (DFN)モデル^{5,6)}をベースとした。DFNモデルの概要と改良点について述べる。

3.1 モデルの概要

LiB内部における諸現象の概念図を図1に示す。ここでは、LiB放電時の内部現象を追いつながりながら、モデル化されるべき主要な物理現象について説明する。

負極活物質から電気化学反応によって電解質へ移動したLi⁺イオンは、セパレータ内の電解質を通じて正極まで輸送される。正極では電解質と正極活物質界面において電気化学反応が生じ、電解質から正極活物質へLi⁺イオンが移動する。正極、負極ともに電解質-活物質界面では、反応速度と活物質内のLi⁺イオン輸送(拡散)のバランスによって厚み方向各位置の反応量が決まる。このとき、外部回路から要求される負荷電流と電解質を流れるLi⁺イオン電流、活物質内を流れる電流、および電気化学反応によって授受する電流量は、それぞれ保存される必要がある。さらに、化学反応やオーム損失などによって発熱が生じ

るため、熱の伝導現象も考慮される必要がある。電極合剤層の多孔体構造が与える影響については、輸送係数に対して体積率と屈曲度を用いたBruggeman補正を施すか、多孔体構造の影響を含んだ実効的な輸送係数を入力することで考慮する。

電気化学反応では、電解質-活物質界面における見かけの反応速度変化を速度論モデルで取り扱う。反応界面に十分な反応物(Li⁺)と反応サイト、すなわちLi⁺を受け入れ可能な活物質が存在しなくなると電気化学反応は起きないため、これらをモデル化する必要がある。当社では、この反応速度変化のパラメータを、EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy)などの測定結果から決定し易いように、モデルを修正している。

3.2 支配方程式

前節で述べたLiB内部の物理現象を要約すると、主に以下に示す5つの現象となる。

- 活物質凝集粒子内Li⁺輸送
- 電解質内Li⁺輸送
- 電気化学反応
- 電気伝導(電流保存)
- 熱伝導(エネルギー保存)

電極活物質の凝集粒子内における Li 輸送を、凝集粒子の半径方向 (r 方向) 1 次元についての拡散として式(1)でモデル化する。

$$\frac{\partial c_s}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 D_s \frac{\partial c_s}{\partial r} \right) \quad (1)$$

ここで、 c_s は電極活物質内の Li 濃度[mol/m³]を、 D_s は電極活物質の Li 拡散係数[m²/s]をそれぞれ示す。また、電解質と活物質凝集粒子の界面においては、Li⁺イオンのモルフラックス $N_{Li^+}^{boun}$ を境界条件として式(2)のように与える。

$$N_{Li^+}^{boun} = \frac{j_{Li^+}}{a_s F} \quad \text{on } r = r_s \quad (2)$$

ここで、 r_s は電極活物質内凝集粒子半径[m]である。電解質内の Li⁺輸送は、式(2)のようにモデル化される。

$$\frac{\partial(\epsilon_e c_e)}{\partial t} = \nabla \left[D_e^{eff} \left(1 + \frac{\partial \ln f^+}{\partial \ln c_e} \right) \nabla c_e \right] - \frac{(1-t^+)j_{Li^+}}{F} \quad (2)$$

c_e は電解質内 Li⁺濃度[mol/m³]を、 ϵ_e は電解質の占める体積率、 D_e^{eff} は電解質内の Li⁺有効拡散係数、 f^+ はモル活量係数、 t^+ は輸率を表す。

電極、電解質における電流保存は、それぞれ式(3)と式(4)でモデル化する。

$$\nabla(\sigma_s^{eff} \nabla \phi_s) = j_{Li^+} \quad (3)$$

$$\sigma_e^{eff} \nabla \left(\nabla \phi_e + \frac{2RT(1-t^+)}{c_e F} \left(1 + \frac{\partial \ln f}{\partial \ln c_e} \right) \nabla c_e \right) = -j_{Li^+} \quad (4)$$

ϕ_s と ϕ_e は電極電位[V]、および電解質電位を、 σ_s と σ_e はそれぞれ電極と電解質における有効伝導度[S/m]である。

電解質-電極活物質界面で起こる電気化学反応は、式(5)に示す Butler-Volmer 式でモデル化する。

$$j^{Li^+} = a_s i_{0(C,\theta)} \left[\exp \left(\frac{\alpha^+ T}{RT} \eta \right) - \exp \left(\frac{-\alpha^- T}{RT} \eta \right) \right] \quad (5)$$

式(5)において、 j^{Li^+} は体積当たりの反応電流量[A/m³]を、 a_s は有効反応比表面積[m²-SEI/m³]、 α^+ および α^- は酸化反応、還元反応の移動係数[-]、 η は過電圧[V]をそれぞれ示す。また、 $i_{0(C,\theta)}$ は交換電流密度[A/m²]であり、前述の通り、電解質-活物質界面の状態変化に伴

う見かけの反応速度変化を速度論的にモデル化している。

最後に熱伝導現象は式(6)のように、オーム損失による発熱を Q_{joule} 、電気化学反応による発熱を Q_{chem} としてモデル化される。

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right) + Q_{joule} + Q_{chem} \quad (6)$$

ここで、 T は温度[K]を、 ρ は密度[kg/m³]、 C_p は熱容量[J/(kg K)]、 λ は熱伝導度[W/(m K)]である。

当社では上記モデルを、COMSOL®やOpenFOAM®などの拡張性の高いソフトウェアに独自で実装し、解析対象と要求アウトプットに応じて各支配方程式の修正やモデルを追加することで、解析にかかる精度とコストの両立を実現している。

4 パラメータ決定方法

前節で述べた物理モデルを実行するためには、部材の物性値をはじめとして多くのパラメータが必要となる。民間企業が電池の開発にこのような詳細なモデルによるシミュレーションを活用するためには、実測を含めたトータルのコストを限りなく抑えたい、という要望がある。

当社ではこれらの要望を踏まえ、シミュレーションの効率的な運用方法を実現するパラメータの決定方法を確立した。その概要を図2に示す。

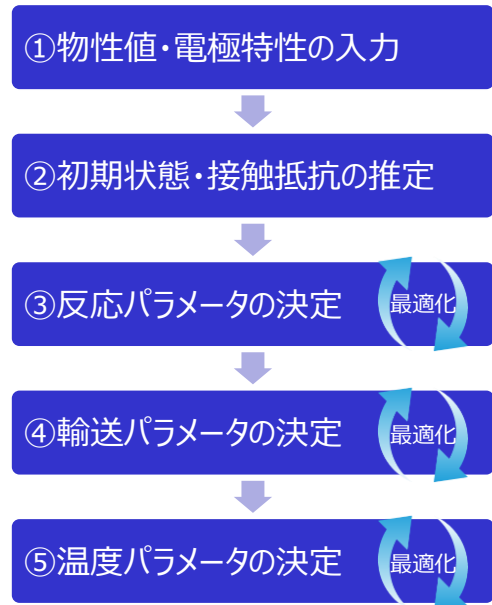


図2 パラメータ決定手順の概要

LiB の充放電特性は、時々刻々と変化する内部状態に大きく依存するため、定常状態を前提としたパラメータ推定方法（例：フラックスの釣り合い式を立て、輸送係数を算出する）を用いることは難しい。そこで、今回開発したパラメータ決定手順では、図 2 に示すように過電圧の種類毎に 5 ステップに分けて、実測データから各ステップに対応した条件を基にして、順次パラメータを決定する手順とした。

ステップ③～⑤ではパラメータ数が増加するため、それぞれ反応、輸送、温度に関連するパラメータ群に対して最適化の手法を用いることで、未知の物性値を含むパラメータを決定する。過電圧の種類毎にパラメータ決定のステップを分けることにより、全体のパラメータ群に対して最適化をかけるより最適化にかかるコストが低くなり、非物理的な局所解へ最適化される可能性を低減している。

尚、使用されている材料や電池の諸元によっては、物理モデルを修正、もしくは追加することがあるため、パラメータの変更や追加が伴う場合がある。そのような場合には修正、追加された物理モデルの背景にある現象、仮定に応じて、図 2 に示した手順のうち、適切な位置で追加されたパラメータを決定する。

また、企業や部門によって現実的に取得可能な実測データは異なることが多いため、ユーザーに応じた効率的なシミュレーション運用を提案可能とすることを意識した手順開発も行った。具体的には、実測データの有無に応じて代替推定手法を用意している。

5 検証対象セルと実測データ

本稿の検証対象とした LiB のセル諸元と取得した実測条件、および測定結果について述べる。

試験セルの諸元を表 2 に示す。

表 2 試験セルの諸元

	負極	セパレータ	正極
物質	黒鉛	PP	NMC111
粒子径 d_{50} [mm]	26	—	12
目付量[mg/cm^2]	2.9	—	6.7
電極厚み[mm]	20	20	25
電解液	1.0M LiPF ₆ EC:EMC=1:1(vol.)		
セルタイプ/電極面積	ラミネート / 10.5 [cm^2]*		

*アクティブエリアの面積に相当

試験セルは小型のラミネートタイプとし、正極活物質には LiNi_{0.33}Mn_{0.33}Co_{0.33}O₂(NMC111)を、負極活物質には黒鉛をそれぞれ用いた。電解液は 1.0[mol/L]の LiPF₆を体積比率 EC:EMC=1:1 で作成したものを用いた。

試作セルに対して、温度 25°C 条件における放電レート特性を 0.05C, 0.50C, 1.00C, 3.00C, 5.00C の 5 条件で取得した。尚、全条件取得後に容量確認を行い、測定中に著しい劣化がないことを確認した。

レート特性の測定結果を図 3 に示す。試験セルの実容量は 152[mA/g]程度であり、C レートが高くなるにつれて電圧、および放電容量が低下し、5.00C 放電時の容量維持率は約 65%程度となった。

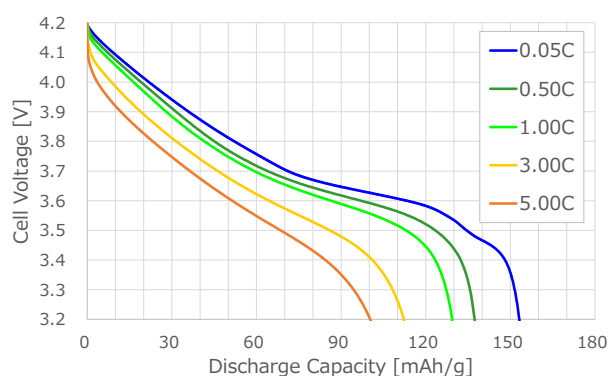


図 3 試験セルのレート特性 (25°C)
正極活物質 NMC111 の担持量で規格化している

6 解析結果と分析

LiB の詳細な物理モデルと開発したパラメータ決定手順を適用し、実測とシミュレーションの放電レート特性比較を行った。また、シミュレーションによる内部抵抗分離、および内部状態の分析を行った結果について述べる。

6.1 パラメータ決定解析

今回のパラメータ決定では、未知の物性値やパラメータは図 2 に示した手順により決定した。最適化にあたっては、決定するパラメータと過電圧の種類を考慮して最適化の対象とする C レート条件を選択した。最適化されたパラメータは、各種公知文献⁷⁻¹¹⁾と比較し、非物理的でない妥当な値であることを確認した。

図 4 に、実測とシミュレーションの放電レート特性の比較図を示す。実測とシミュレーションで、よく一致する結果が得られた。

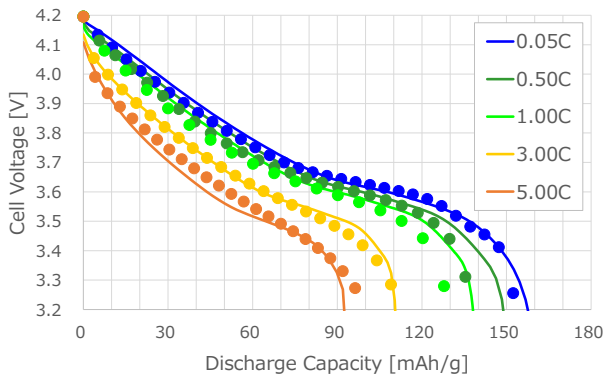


図4 レート特性の実測とシミュレーション比較
(点：実測，実線：シミュレーション)

6.2 内部抵抗分離解析

本稿で用いた LiB の詳細な物理モデルによるシミュレーション結果からは、セルの内部抵抗をその要因となる物理現象と対応させて分離することが可能である^{12,13)}。

たとえば、LiB 内部では反応電流の要請に対して電解質内を Li⁺イオンが輸送されるが、このとき一般的な電解液の Li⁺イオン輸率は約 0.3~0.5 であるため、電流の要請に対して残る分は拡散により輸送される。このとき、電解質内において Li⁺イオンに濃度勾配が生じることによる内部抵抗増大を拡散分極と呼ぶ。

図 5 に、この電解質内の拡散分極に起因する起因するセル全体の内部抵抗変化を示す。放電開始時(時刻 0)においては負荷電流が 0 であるため、電解質内の Li⁺イオンに勾配がないことから、拡散分極も 0 であることに注意されたい。負荷電流印加後は、Li⁺イオンの濃度勾配が大きくなり、拡散分極に起因する内部抵抗が上昇していくことがわかる。

また、0.05C~1.00C までの C レートでは、拡散分極に起因する内部抵抗は比較的小さいが、3.00C、5.00C と高レートとなるにつれて、上昇していること

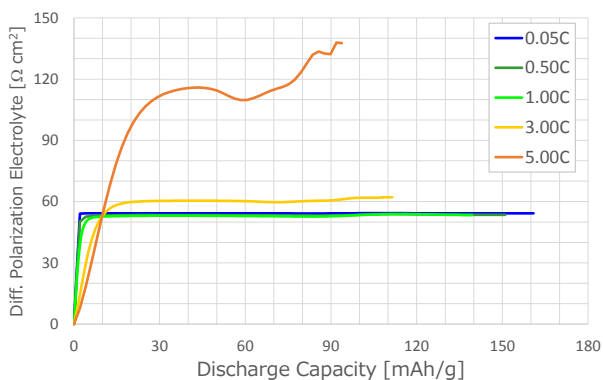


図5 電解質の拡散分極に起因する内部抵抗変化

がわかる。特に 5.00C においては複雑な挙動を示しているが、これは電極内における電解質の拡散分極に起因したものである。

内部抵抗の分離解析では、電解質における拡散分極だけでなく、電極・電解質の抵抗分極(オーム損失)、電極活物質内の拡散分極、および反応分極も分離することができ、それぞれ正極、セパレータ、負極の領域毎に算出することが可能である。このような詳細な内部抵抗分離解析は、分極(過電圧)の種類毎に LiB の内部抵抗への寄与率を明らかにすることができるため、電池性能の改善や電池の制御システム開発に役立つ指針を得ることができる。

6.3 内部状態分析

内部抵抗分離解析と同様に、LiB の内部状態分析からも電池開発に有用な情報を得ることができる。ここでは、C レート条件の違いが内部状態に与える影響について分析する。内部状態は時々刻々と変化しているため、セル電圧が 3.5V 時の内部状態を比較した。図 6 に電解液内 Li⁺濃度分布を、図 7 に電極内における反応分布をそれぞれ示す。

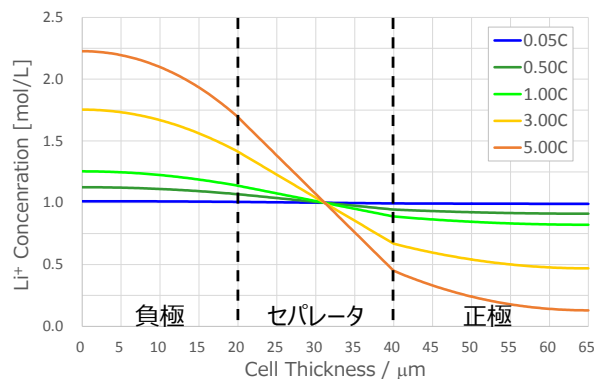


図6 3.5V 時の電解質における Li⁺イオン濃度分布

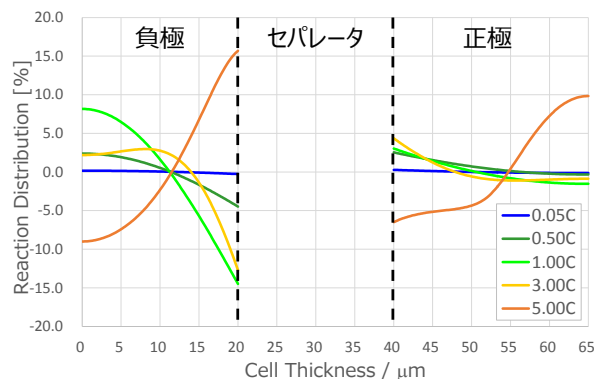


図7 3.5V 時の電極内における反応分布
各 C レート条件における平均反応電流量で規格化

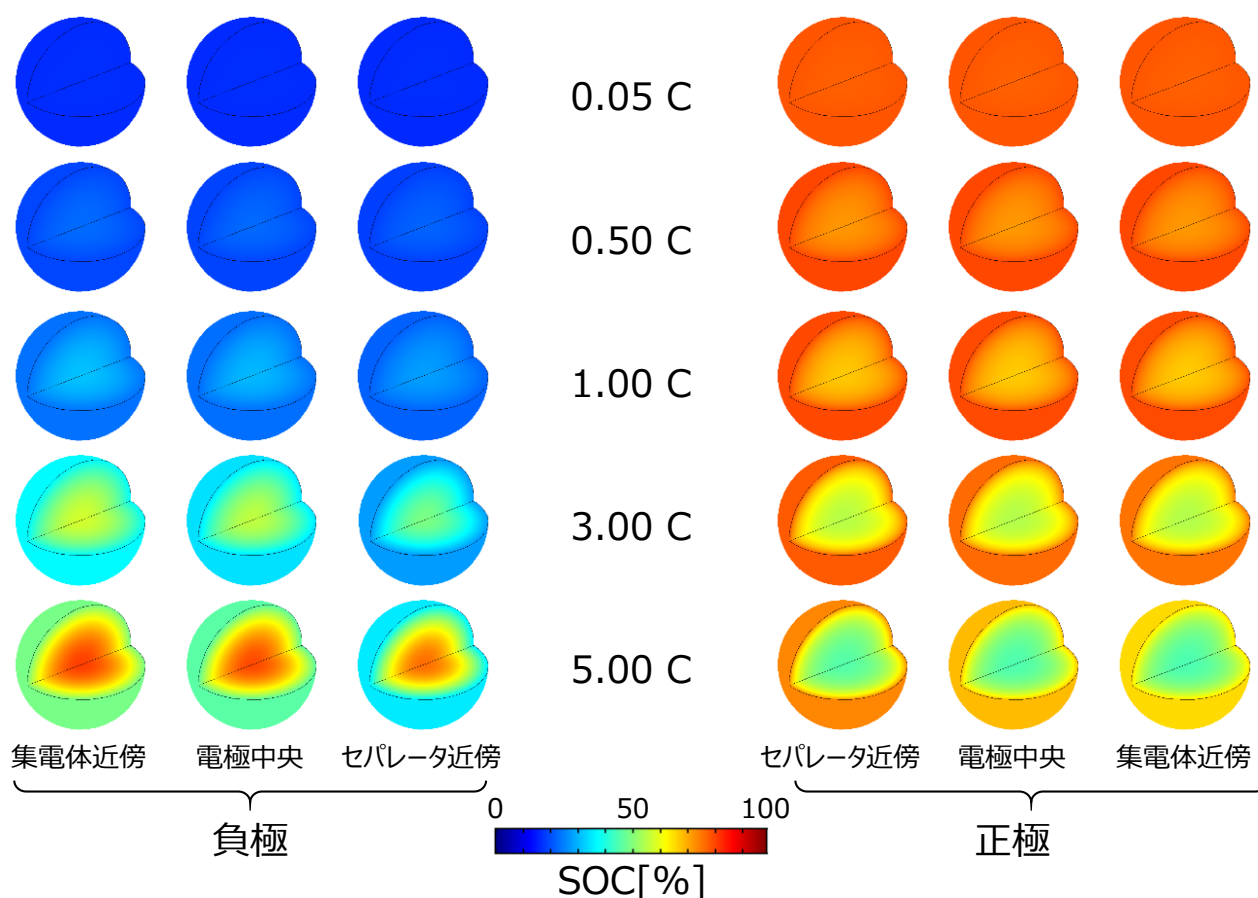


図 8 正極・負極における電極充電状態分布（電極活物質内における Li 濃度分布に相当）

図 6 より，C レートが高い条件ほど，電解質内の Li^+ イオン濃度勾配が大きくなっていることがわかる．特に 3.00C と 5.00C の濃度勾配が大きくなっており，このことは前節で述べた電解質内における拡散分極の傾向と矛盾しない．

図 7 に示した電極内における反応分布は，各 C レート条件における平均反応電流量 $[\text{A}/\text{m}^3]$ を基準 (0%) として，規格化したものである．正極，負極ともに C レートが高くなるにつれて，電極厚み方向の反応分布が大きくなっているが，負極では 1.00C の比較的低レートから大きく分布がついていることがわかる．反応分布は，反応界面の状態変化に起因する反応速度変化と電極活物質内の Li 拡散輸送のバランスで決まるが，今回の試験セルでは表 2 に示した通り，正極より負極の活物質粒子径が大きいいため有効反応比表面積が小さく，反応分布が大きくなる一因となったものと考えられる．

図 8 には，同様にセル電圧 3.5V 時における電極活物質の電極充電状態分布を示した．ここで電極充電

状態とは，活物質の理論容量を分母として活物質内の Li 濃度分布から算出した値である．図 7 より，電極厚み方向に反応分布があるため，活物質の状態も電極厚み方向で異なるものと推測される．そこで図 8 では，正・負極の集電体近傍，電極厚み中央，およびセパレータ近傍における電極充電状態の分布を可視化した．

C レートが低い条件では，電極の位置によらず電極充電状態の分布は小さいことから，電極活物質は均一に使われていることがわかる．C レートが高い条件 (3.00C 以上) になると，正極，負極ともに電極充電状態の分布が大きくなり，負極では活物質表面の充電状態が低下し，正極では活物質表面の充電状態が上昇する．これは，活物質内の拡散が反応電流の要請に対して遅いことに起因しており，電極内の拡散分極に相当する．特に 5.00C レートの条件では，セパレータ近傍の活物質の方が，集電体付近の活物質より電極充電状態の分布が大きく，電極厚み方向で活物質の使われ方が異なることがよくわかる．

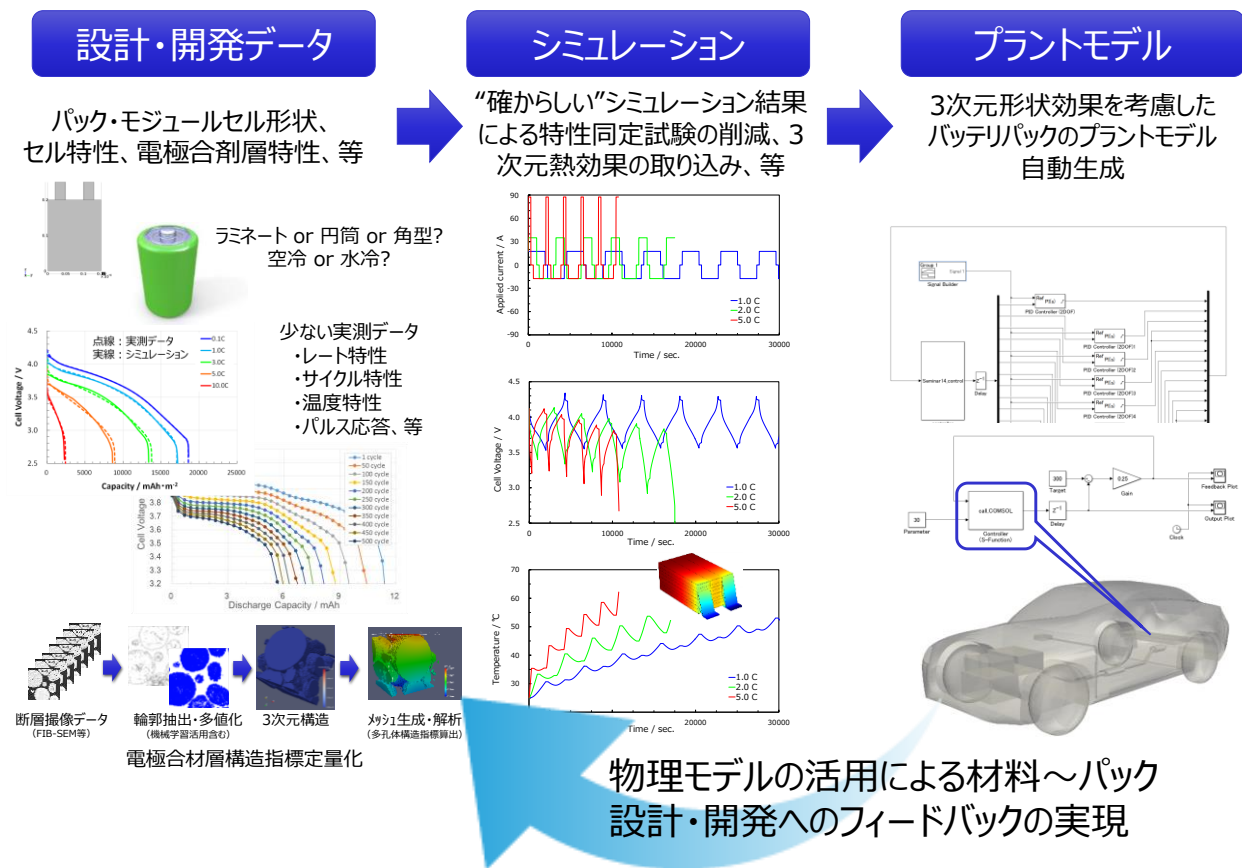


図9 バッテリー MBD に向けたシミュレーションの活用イメージ

以上のように、LiB の詳細な物理モデルからは様々な内部状態を明らかにすることができる。本稿で述べたパラメータ決定手順を用いることで、試作したセルの内部状態に対して、定量性を持たせた分析を行うことが可能となり、電池開発において有用な情報を得ることができる。

7 電池・システム開発への活用

シミュレーションによる予測・評価の定量性が高ければ高いほど、電池開発において強力なツールとなることは言うまでもないだろう。本稿で説明したパラメータ決定手順は、シミュレーションにかかるトータルの運用コスト低減と解析結果の確からしさ向上の2つの観点から、表1に示した課題③解決への一助になるものと考えている。ここでは、LiB の詳細な物理モデルとそのパラメータ決定方法を、電池や電池を用いたシステムの開発へ活用する方法について例示する。

たとえば、本手法に基づくシミュレーション結果から得られる情報は、電池の初期性能改善指針を得

られるだけでなく、試験時間のかかる劣化特性についても有益な指針を得られるものと考えられる。サイクル劣化の評価は、要求性能が数1000サイクルまでとなると実際の評価だけでなく、高温状態による加速試験で代替する場合がある。しかしながら、加速試験では実際の劣化モードとは異なる可能性もある上、劣化要因の定量的な分離は難しい。少ないサイクル特性の結果に対して、本手法によるパラメータ決定を行うことで、サイクル劣化後に変化した物性値、パラメータから劣化要因を定量的に切り分けることができる可能性がある。これは今後の検証課題として、取り組んでいきたいと考えている。

また、ここではモデルベース開発 (MBD) における活用にも言及しておきたい。電池システムの制御アルゴリズム開発においては、実際の電池と同じ挙動を示すプラントモデルが必要となる。このプラントモデルを作るためには、実際の電池を用いた特性同定試験 (レート特性、温度特性、インピーダンス特性、パルス充放電応答など) が必要となる。物理に基づいた詳細なモデルから、実測に近い確からしい結果を得られるのであれば、モデルベース開発に使う

プラントモデルを効率的に生成することができる。

さらに、車載用ではセル、モジュール、パックと対象が大きくなるにつれて、冷却装置や筐体などのセルとは直接関係ない部材も含まれることから、これらの影響を効率的に取り込むことも必要となるだろう。パックレベルの3次元形状効果の取り込みは、当社が長年開発してきた固体高分子形燃料電池シミュレータ P-Stack^{14,15)}におけるモデル化手法が適用可能であり、今後の開発項目として掲げておきたい。

バッテリー MBD におけるシミュレーションの活用イメージを図9に示す。物理モデルと適切なパラメータ決定方法がセットで実現されていれば、システム制御開発を効率化するだけでなく、究極的にはシステム側からセル〜パックの設計開発へフィードバックをかけることも実現できる可能性があると考えている。

8 おわりに

本稿では、LiBを対象とした実測とシミュレーションの検証解析を通じて、適切な物理モデルと運用方法を適用することで、シミュレーションにかかるコストと結果の確からしさを両立させることが可能であることの一例を示した。また、電池や電池を活用したシステム開発へシミュレーション結果を活用する方法についても例示した。

民間企業において、シミュレーションの適用範囲や活用レベルを向上させるためには、より低コストで確からしい結果を得られる必要がある。結果の確からしさ向上については、より多角的な検証を進めていくこと取組みも重要であると考えている。

たとえば、近年では国の研究開発プロジェクトを通じて、放射光施設を活用したLiB内部のLi⁺濃度分布可視化に関する研究¹⁶⁾が行われるなど、電池の内部状態を可視化する技術が確立され、シミュレーション結果と直接比較することが可能な物理量を計測できるようになってきた。また、これまで定常状態（電池の開回路状態）にしか適用されてこなかったEISによる内部抵抗分離を時間依存で計測し、実際の電池が作動中の内部抵抗変化を分析^{17,18)}することができるようになってきており、最近では装置としても市販されている。これら様々な実測結果との多角的な検証を進め、シミュレーション結果の確からしさ向上を目指した取組みも、外部の研究機関と協力しながら進めていきたいと考えている。

当社では、電池開発や電池を用いたシステムの開発に、シミュレーションが真に“使える”ツールとし

て活用されるような提案ができるよう、引き続き技術開発を進めていく。次回以降も、当社の取組みについて具体例を交えながら紹介していきたい。

引用文献

- 1) V. Ramadesigan, P. W. C. Northrop, S. De, S. Santhanagopalan, R. D. Braatz, V. R. Subramanian, Modeling and Simulation of Lithium-Ion Batteries from a Systems Engineering Perspective, *J. Electrochem. Soc.*, 159 (2012) R31.
- 2) 茂木春樹, 高山務, 米田雅一, 電池開発現場での活用を目指した二次電池シミュレーション技術開発(1), みずほ情報総研技報, 8 (2016) 15.
- 3) 高山務, 米田雅一, OpenFOAM を用いたリチウムイオン電池の電氣的及び熱的挙動解析, みずほ情報総研技報, 4 (2012) 5.
- 4) T. Takayama, M. Yoneda, Implementation of electrochemical model of Li-ion battery in OpenFOAM, *7th OpenFOAM Workshop*, (2012).
- 5) M. Doyle, T. F. Fuller, J. Newman, *J. Electrochem. Soc.*, 140 (1993) 1526.
- 6) M. Doyle, J. Newman, A. S. Gozdz, C. N. Schmutz, J. M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.*, 143 (1996) 1890.
- 7) C. R. Birkl, E. McTurk, M. R. Roberts, P. G. Bruce, D. A. Howey, A Parametric Open Circuit Voltage Model for Lithium Ion Batteries, *J. Electrochem. Soc.*, 162 (2015) A2271.
- 8) R. Amin, Y.-M. Chiang, Characterization of Electronic and Ionic Transport in Li_{1-x}Ni_{0.33}Mn_{0.33}Co_{0.33} (NMC₃₃₃) and Li_{1-x}Ni_{0.50}Mn_{0.30}Co_{0.20} (NMC₅₃₂), *J. Electrochem. Soc.*, 163 (2016) A1512.
- 9) L. O. Valøen, J. N. Reimers, Transport Properties of LiPF₆-Based Li-ion Battery Electrolytes, *J. Electrochem. Soc.*, 152 (2005) A882.
- 10) J. Landesfeind, J. Hattendorff, A. Ehrl, W. A. Wall, H. A. Gasteiger, Tortuosity Determination of Battery Electrodes and Separator by Impedance Spectroscopy, *J. Electrochem. Soc.*, 163 (2016) A1373.
- 11) F. L. E. Usseglio-Viretta, A. Colclasure, A. N. Mistry, K. Pierre, Y. Claver, F. Pouraghajan, D. P. Finegan, T. M. M. Heenan, D. Abraham, P. P. Mukherjee, D. Wheeler, P. Shearing, S. J. Cooper, K. Smith, Resolving the Discrepancy in Tortuosity Factor Estimation for Li-Ion Battery Electrodes through Micro-Macro Modeling and Experiment, *J. Electrochem. Soc.*, 165 (2018)

- A3403.
- 12) A. Nyman, T. G. Zavalis, R. Elger, M. Behm, G. Lindbergh, Analysis of the Polarization in a Li-ion Battery Cell by Numerical Simulations, *J. Electrochem. Soc.*, 157 (2010) A1236.
- 13) D. M. Bernardi, J-Y. Go, Analysis of pulse and relaxation behavior in lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, 196 (2011) 412.
- 14) 米田雅一, 高山務, 茂木春樹, 吉村英人, 高山糧, 仮屋夏樹, 固体高分子形燃料電池シミュレータ P-Stack 次世代版の開発, *みずほ情報総研技報*, 7 (2015) 6.
- 15) 高山務, 吉村英人, 塚本貴志, 茂木春樹, 高山糧, 米田雅一, 固体高分子形燃料電池シミュレータ P-Stack 4.0 : フルスタック性能解析を実現する専用ソフトウェアの紹介, *みずほ情報総研技報*, 8 (2016) 21.
- 16) Y. Oriyasa, Y. Gogyo, H. Yamashige, M. Katayama, K. Chen, T. Mori, K. Yamamoto, T. Masese, Y. Inada, T. Ohta, Z. Siroma, S. Kato, H. Kinoshita, H. Arai, Z. Ogumi, Y. Uchimoto, Ionic Conduction in Lithium Ion Battery Composite Electrode Governs Cross-sectional Reaction Distribution, *Sci. Rep.*, 6 (2016) 26382.
- 17) M. Itagaki, N. Kobari, S. Yotsuda, K. Watanabe, S. Kinoshita, M. Ue, In situ electrochemical impedance spectroscopy to investigate negative electrode of lithium-ion rechargeable batteries, *J. Power Sources*, 135 (2004) 255.
- 18) M. Itagaki, K. Honda, Y. Hoshi, I. Shitanda, In-situ EIS to determine impedance spectra of lithium-ion rechargeable batteries during charge and discharge cycle, *J. Electroanal. Chem.*, 737 (2015) 78.
- COMSOL®は, COMSOL AB 社の登録商標です。
OpenFOAM®は, ESI グループの OpenCFD 社の登録商標です。