

離散要素法を用いた全固体電池のモデル化に関する研究 動向

デジタルエンジニアリングチーム

コンサルタント

山口優太

全固体電池は、高い安全性や高エネルギー密度を有する次世代電池として期待されているものの、その 量産化には、電極製造プロセスの確立が課題となっている。離散要素法は、粉体粒子の特性をシミュレー ションでモデル化する手法であり、電極部材が粉体粒子から構成される全固体電池の電極製造プロセスに 適用されている。本原稿では、離散要素法を全固体電池のモデル化に適用した昨今の研究事例を紹介する とともに、その概要と将来的な展望を述べる。

# 1 全固体電池への関心の高まり

脱炭素社会に向け,世界各国で脱炭素化の動きが 加速する中で,日本は2020年にグリーン成長戦略を 策定した.特に運輸部門では,2030年度において2013 年度比で二酸化炭素排出量35%削減を目標としてお り,さらに2035年に新車販売で電動化100%の方針 を掲げている.

車の燃料として従来使用されているガソリンや軽 油はエネルギー密度が高いため、電動車に実装する バッテリーには大容量化,高性能化が必要とされる. リチウムイオン電池は高エネルギー密度や長寿命な どの観点から,ほかの二次電池に比べて社会への普 及が進んでいるものの, 有機電解液の可燃性や液漏 れへの懸念、さらにはエネルギー容量が理論限界に 達しつつあるといった課題がある.一方で,全固体電 池は難燃性・不燃性であり、高い安全性を有し、エネ ルギー密度の増加や、高レート化による超急速充電 対応への期待などにより,昨今注目が高まっている <sup>1)</sup>. 日本の自動車メーカー各社は電気自動車 (BEV) 向け に全固体電池の開発を進めており、2020年代後半の 商用化を目指している. 例として, トヨタ自動車と出 光興産は、2023年10月12日に全固体電池の量産化 に向けて技術開発と事業化で協業することに同意し たと発表し、2027~2028年に限定的な台数で全固体電 池搭載の BEV を発売する予定と発表している<sup>2)</sup>.

全固体電池の構成部材のうち,活物質や固体電解 質はともに固体粉体粒子から構成される.電池容量 の向上には,活物質と固体電解質の界面の接触面積 の増大が求められるが,従来の液系リチウムイオン 電池に比べ,固体粉体粒子では設計の自由度が低く, 接触面積を稼ぐことが難しい.また,負極活物質には 一般的に Si などが使用されるが,充放電サイクルの 中で Si は膨張,収縮を繰り返すため,塑性変形やク ラックの発生を引き起こし,固体界面の接触面積を 減少させ,導電率を不可逆的に減少させる恐れがあ る.全固体電池の量産化に向けた製造プロセスの開 発においては,これら課題の解決が必要であるとさ れている.

電極の最適設計や機械的劣化の抑制に向けて,電 極層の微細構造が電池特性に与える影響の理解が必 要不可欠である.しかしながら,電極微細構造内の応 力分布を実験的に可視化,定量評価することは困難 である.この課題を克服するために,シミュレーショ ンを用いたアプローチが有望視されている.特に,全 固体電池は固体粉体粒子から構成されるため,活物 質や電解質の力学特性を加味した離散要素法と親和 性があり,離散要素法を用いた研究が精力的に行わ れている.

## みずほリサーチ&テクノロジーズ技報 Vol.3 No.1

# 2 全固体電池へ離散要素法を適用した最近の研究

#### 2.1 離散要素法

研究事例の紹介に入る前に,離散要素法の概要を 簡単に述べる.粉や砂に代表される粉体粒子は身の 回りにあふれており,粉体に関する研究は土木工学 や産業,その他多くの分野で行われている<sup>3-5)</sup>.粉体 は離散的な粒子の集合体であり,連続体では記述で きない離散系特有の効果を持つ.例えば,粉体が圧縮 される際に体積が増加するダイラタンシー特性 <sup>6)</sup>や 粉体粒子が互いに接触した際に生じるエネルギーの 散逸が挙げられる.そのため,粉体の特性を解析する ためには,粉体同士の相互作用や接触,粒子間の摩擦 などの力学的な影響を考慮する必要がある.離散要 素法 (Discrete Element method; DEM)<sup>7-9)</sup>は,多体系の 粒子の運動をラグランジュ的に追跡する手法であり, 粉体に関する研究分野で幅広く適用されている.



図 1 離散要素法のイメージ図(赤い粒子が固体活物 質,青い粒子が固体電解質に対応)

#### 表 1 全固体電池へ離散要素法を適用した研究事例(2023年11月現在)

文献	出版年	概要
Shi, T., et al. <sup>10)</sup>	2020	全固体電池のエネルギー密度向上のため,活物質粒子と固体電解質粒子の粒
		径比最適化を実施.
Sangrós, G., et al. <sup>11)</sup>	2020	全固体電池のカソード内の活物質粒子とカーボンブラック粒子の比電気伝
		導率を決定する方法を提案.
So, M., et al. <sup>12)</sup>	2021	電極の製造工程 (コールドプレス加工) や充放電サイクル時の劣化を再現す
		るため、粒子の塑性変形を加味した2次元の離散要素法モデルを開発.
So, M., et al. <sup>13)</sup>	2021	物質移動性能に及ぼすコールドプレス圧力と活物質の充填率の影響を調査.
		先行研究の塑性変形を加味した2次元モデルを3次元モデルに拡張した.さ
		らに,屈曲度を計算し,そこから相対イオン伝導係数を推定.
So, M., et al. <sup>14)</sup>	2022	固体電解質による被覆活物質粒子のコールドプレス加工を模擬する新しい
		アプローチを開発.
Komori, C., et al. <sup>15)</sup>	2022	多孔質構造内の粒子間応力分布を推定する機械学習モデルを開発し,構造物
		性との相関を算出.
So, M., et al. <sup>16)</sup>	2022	全固体電池における Si 陽極の充放電サイクル時の劣化(膨張・収縮による
		損傷)を再現するためのシミュレーション手法を開発.
		Maxwell 粘弾性モデルに基づいて,全固体電池電極の塑性変形を説明するシ
So, M., et al. <sup>17)</sup>	2022	ミュレーションモデルを構築. 先行研究の実験結果と比較することで、モデ
		ルを検証.
Otani, K., et al. <sup>18)</sup>	2023	固体電解質層のイオン伝導率を低下させる要因を定量的に分離し, 複合電極
		の有効イオン伝導率を予測するモデルを開発. さらに, 複合材料内部の経路
		を活性物質を避ける巨視的経路と空隙を避ける微視的経路に分離すること
		により,全体のイオン伝導率を予測する経路抵抗分離モデルを提案.

#### 2.2 離散要素法の研究事例

2020年代に入り、全固体電池の量産化の動きが活 発化している.その背景として、固体電解質の技術開 発の進展やBEVの普及が挙げられる.中でも、全固 体電池の電極製造プロセスである加圧成型法に対し て、離散要素法を適用した事例は2020年以降に多数 出版されており、主要な先行研究事例について、表1 に示した.

先行研究では,全固体電池を構成する活物質や固 体電解質,導電助剤を球形粒子としてモデル化し,そ の力学特性や電気化学特性をシミュレーション上で 解析している. Shi, T. et al.<sup>10)</sup>は,活物質粒子と固体電 解質粒子の粒径最適化を実施し,固体電解質粒子の 粒径が小さい方が物質移動に有利であると結論付け ている. また, Sangrós, G., et al.<sup>11)</sup>は,活物質粒子と導 電助剤であるカーボンブラックの電気伝導率をモデ ル化する数値手法を示した. さらに, 電極の微細構造 から屈曲度を算出し、イオン伝導率を導出した. So, M., et al.<sup>12-17)</sup>は, Maxwell 粘弾性モデルに基づいて全 固体電池の塑性変形を表現する粒子間相互作用をモ デル化し<sup>17)</sup>,コールドプレス圧力が電極製造に及ぼ す影響の調査12,13)や,電極材料にかかる応力分布15), 電池の充放電サイクルにおける Si 活物質の膨張収縮 による電極劣化<sup>10</sup>など、様々な現象をシミュレーシ ョンで再現しており、電極の製造プロセスに対して 重要な示唆を与えている.

しかしながら, 先行研究の離散要素法はそれぞれ の現象に特化したモデルになっており、全固体電池 電極の大量生産に向けた実用的なシミュレーション モデル構築には、複数の課題がある.まず、先行研究 の計算体系では,約数十 µm 四方の電極が用いられて いるが、実用的な電池の大きさとして、数~数十 mm 四方オーダーの電極が必要となる.アセンブリ方向 の正極活物質, 負極活物質, 固体電解質全体を解くた めには、計算体系の大規模化が必要である.また、導 電助剤は内部抵抗の低減や電子伝導率の向上など, 電池性能の向上へ寄与するため、モデルへの組み込 みが必要である.しかし,微細なカーボンブラック粒 子は,活物質粒子や固体電解質粒子とは粒径が大き く異なり,多分散系となる.離散要素法の計算高速化 で一般的に使用される近接粒子リスト法は、大きな 活物質粒子でリストを構築するため、リストーつ当 たりに入る微細なカーボンブラック粒子が多数に及 ぶ. そのため, 近接粒子リスト法の高速化によるコス トメリットが発揮されない. さらに, 全固体電池のマ

## みずほリサーチ&テクノロジーズ技報 Vol.3 No.1

クロスコピックな物理特性として、温度分布や電流 密度を計算するためには、有限要素法が有効である が、ミクロスコピックな構造からマクロスコピック な特性の接続には、マルチスケールのモデリングが 必要となる.

## 3 実用的なモデル化に向けて

前章では,全固体電池へ離散要素法を適用した事 例紹介,ならびに全固体電池の電極の実用的なモデ ル化に向けて解決が求められる課題について考察し た.

課題の解決に資すると想定される離散要素法の研究 については以下の事例がある.

まず,計算の大規模化に関しては, MPI 並列計算は 然ることながら,複数粒子を単一の粗視化粒子に置 き換えて粒子数を削減する粗視化モデル<sup>19,20)</sup>や, GPU を用いた超並列計算の適用が試みられている<sup>21-23)</sup>. 特に,坂口 et al.<sup>24)</sup>によると,GPU 並列によって,10 億,100 億粒子の大規模計算も可能になるという報告 もある.

さらに,計算の高速化の目的のため,粒子法や離散 要素法に畳み込みニューラルネットワークを適用し た事例がある<sup>25,26)</sup>.粒子配置に応じた相互作用を学 習し,個々の粒子間相互作用の計算を機械学習によ る予測結果に代替する方法である.Lu,L.et al<sup>26)</sup>では, 通常の離散要素法の結果と比較して,計算精度を落 とすことなく,約78倍の高速化に成功したと報告し ている.これらを全固体電池のモデルに適用するこ とにより,実用的なモデルに近づけると期待する.

# 4 おわりに

EV 用途をはじめとする全固体電池の社会実装に 向けて,離散要素法は電極の設計において必要不可 欠なシミュレーションツールとなると考えられる. 現在,離散要素法は全固体電池の電極製造プロセス や充放電時の基礎研究へ適用が試みられている段階 であるが,今後,マルチスケールのモデリングなどの 技術的な進歩が実現されれば,全固体電池の実用化 が大きく加速すると期待される.当社として,当該分 野の技術開発に貢献していきたいと考えている.

謝辞:本稿の執筆にあたり,多くのご助言を頂いた九 州大学の井上元教授に感謝申し上げる.

## みずほリサーチ&テクノロジーズ技報 Vol.3 No.1

#### 引用文献

- 1) 西浦崇介, et al.: 全固体リチウムイオン電池 (AS-LiB) の開発, *Hitz Tech. Rev.* 79.1 (2018) 54-58.
- トヨタ自動車株式会社ニュースリリース, <u>https://global.toyota/jp/newsroom/corporate/39898897.html</u>, (参照 2023-11-01)
- Silbert, Leonardo E., et al.: Granular flow down a n inclined plane: Bagnold scaling and rheology, P hys. Rev. E 64.5 (2001) 051302.
- GDR MiDi: On dense granular flows. *Eur. Phys.* J. E. 14 (2004) 341-365.
- 5) Jop, P., et al.: A constitutive law for dense granul ar flows, *Nature* 441.7094 (2006) 727-730.
- 6) 伯野元彦: 破壊のシミュレーション. 拡張個別要素法で破壊を追う (森北出版株式会社, 1997).
- Cundall, P. A. & Strack O. D. L.: A discrete nu merical model for granular assemblies, *J. Geotech nique* (1979) 29.
- Pöschel, T. & Schwager T.: Computational granul ar dynamics: models and algorithms (Springer Sci ence & Business Media, 2005).
- 9) Jing, L. & Stephansson O.: Fundamentals of discr ete element methods for rock engineering: theory and applications (Elsevier, 2007).
- 10)Shi, T., et al.: High active material loading in all solid state battery electrode via particle size o ptimization, *Adv. Energy Mater.* 10.1 (2020) 19028 81.
- 11)Sangrós, G., et al.: Modeling the electrical conduc tive paths within all - solid - state battery electrode s, *Chem. Eng. Technol.* 43.5 (2020) 819-829.
- 12)So, M., et al.: Simulation of fabrication and degra dation of all-solid-state batteries with ductile partic les, *J. Electrochem. Soc.* 168.3 (2021) 030538.
- 13)So, M., et al.: Effect of mold pressure on compaction and ion conductivity of all-solid-state batteries revealed by the discrete element method, *J. Pow er Sources* 508 (2021) 230344.
- 14)So, M., et al.: Simulation of the compaction of a n all-solid-state battery cathode with coated particl es using the discrete element method, J. Power S ources 530 (2022) 231279.
- 15)Komori, C., et al.: Stress prediction of the particl

e structure of all-solid-state batteries by numerical simulation and machine learning, *Front. Chem. En* g. 4 (2022) 836282.

- 16)So, M., et al.: Mechanism of silicon fragmentation in all-solid-state battery evaluated by discrete ele ment method, *J. Power Sources* 546 (2022) 23195 6.
- 17)So, M., et al.: Contact model for DEM simulation of compaction and sintering of all-solid-state batt ery electrodes, *MethodsX* 9 (2022) 101857.
- 18)Otani, K., et al.: Ionic conductivity prediction mo del for composite electrodes and quantification of ionic conductivity reduction factors in sulfide-base d all-solid-state batteries, *J. Energy Storage* 58 (2 023) 106279.
- 19)Sakai, M. & Koshizuka, S.: Development of a co arse grain simulation methodology for Discrete El ement Method in gas-solid flows, J. Soc. Powder Technol. Japan 45.1 (2008) 12-22.
- 20)Sakai, M., et al.: Numerical simulation of cohesiv e particles in a fluidized bed by the DEM coarse grain model, J. Soc. Powder Technol. Japan 47.8 (2010) 522-530.
- 21)Nishiura, D. & Sakaguchi, H.: Parallel-vector algo rithms for particle simulations on shared-memory multiprocessors, *J. Comput. Phys.* 230.5 (2011) 19 23-1938.
- 22)Xu, J. et al.: Quasi-real-time simulation of rotatin g drum using discrete element method with parall el GPU computing, *Particuology* 9.4 (2011) 446-4 50.
- 23)Gan, J. Q. et al.: A GPU-based DEM approach f or modelling of particulate systems, *Powder Techn* ol. 301 (2016) 1172-1182.
- 24) 坂口秀, et al.: JAMSTEC 発の最先端離散要素法 (DEM) 技術に迫る!, 精密工学会誌 84.7 (2018) 5 89-592.
- 25)Ummenhofer, B., et al.: Lagrangian fluid simulatio n with continuous convolutions, *International Conf erence on Learning Representations* (2019).
- 26)Lu, L., et al.: Machine learning accelerated discret e element modeling of granular flows, *Chem. Eng. Sci.* 245 (2021) 116832.