

パーシステントホモロジーを用いた 多孔質電極の構造特性と充放電特性の評価

Evaluation of the structure and charge/discharge properties of
porous electrodes using persistent homology

宮崎 葉司¹⁾, 高岸 洋一²⁾

Kanji Miyazaki and Yoichi Takagishi

1) (株)コベルコ科研 計算科学センター モデルベース解析技術室 (〒651-2271 兵庫県神戸市西区高塚台1丁目5番5号、E-mail : miyazaki.kanji@kki.kobelco.com)

2) (株)コベルコ科研 計算科学センター モデルベース解析技術室 室長 (〒651-2271 兵庫県神戸市西区高塚台1丁目5番5号、E-mail : takagishi.yoichi@kki.kobelco.com)

Porous electrodes are widely used in batteries and fuel cells because of their light weight and high specific surface area. Their charge/discharge characteristics depend heavily on their microscopic structure, so detailed structural analysis is necessary. In this study, we use persistent homology-based topology analysis to quantify the connectivity and porosity of porous materials and evaluate the relationship between structural characteristics and charge/discharge characteristics. We also use machine learning to explore the possibility of applying this to efficient material design.

Key Words : Batteries, Porous electrodes, Persistent homology, Machine learning, Material design

1. はじめに

近年、再生可能エネルギーの普及に伴い、高性能な蓄電池や燃料電池の開発が求められている。多孔質電極は、その軽量性と高い比表面積により、電極反応の効率向上に寄与する重要な材料である。特に、電池や燃料電池の充放電特性は、電極の微細構造に依存することが知られている[1]。そのため、微視的な構造解析を通じて多孔質材料の特性を定量的に評価し、性能向上のための設計指針を得ることが重要である。

本研究では、Liイオン二次電池のナノスケール多孔質電極構造における活物質の配置に着目する。

構造解析にトポロジー解析手法の一つであるパーシステントホモロジーを適用する。パーシステントホモロジーは、対象物の形状やつながりを数学的に捉えることができる手法であり、微細構造の特性を定量化するのに有効であると考えられる[2-3]。

さらに、得られた構造特性と充放電特性との関係を機械学習で評価し、構造と性能の相関を明らかにする。

解析には、GeoDict2024、python (HomCloud[4]・scikit-learn) などを用いた。解析の流れは以下の通りである。

- (1) 構造生成
- (2) 有効物性評価
- (3) 構造特性評価
- (4) 機械学習による相関評価

各ステップの詳細について以下で説明する。

(1) 構造生成

相関分析の際に、要因の切り分けを容易にするため、活物質粒子は表 1 に記載した条件で生成する。さらに、計算領域における活物質の密度分布 ρ_z を制御する。図 1 に密度分布の例を示す。

表 1 構造生成条件

計算領域 [μm^3]	活物質形状	半径 [μm]	体積分率[%]
$50 \times 50 \times 50$	真球	2.5[μm]	60%

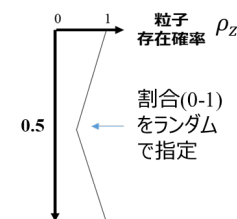


図 1 密度分布の例

2. 計算方法

本章では、多孔質電極の解析に用いる計算方法について述べる。正極電極のSEM像を基に、電極層の一部を模擬した活物質のみを考慮した三次元の仮想構造を複数生成する。次に、生成した構造に対して有効物性の評価および構造特性の評価を行い、さらに機械学習を用いて相関を評価する。

(2) 有効物性評価

充放電特性の評価として有効伝導率評価、サイクル特性の評価として応力並行解析を実施した。

多孔質電極の有効電気伝導率は以下の手順で算出する。ここで σ_c は活物質粒子の電気伝導率・電解液のイオン伝導率、 ϕ 電位差、 J 電流密度、 σ_{eff} が有効電気伝導率である。

$$\nabla \cdot (\sigma_c \nabla \phi) = 0 \quad (1)$$

$$J = -\sigma_{eff} \nabla \phi \quad (2)$$

多孔質電極の機械的特性を評価するために、応力平衡解析を行う。応力平衡解析は、電極内での応力分布やその伝播を計算するための手法であり、今回は拘束圧による外力を想定し、各活物質粒子における応力状態を求めるために使用する。ここで、応力 σ とひずみ ϵ の関係は線形弾性体のモデルより以下の式で表される。

$$\sigma = E \cdot \epsilon \quad (3)$$

(3) 構造特性評価

多孔質電極の局所的な接続性を定量化するため、一次のパーシステントホモロジーを用いた。解析イメージを以下に示す[4]。図2(a)のような点群に対し同じ半径の円盤を配置する。円盤の半径 r を徐々に広げると、図2(b-c)のように点同士がつながりリングが生成される。さらに半径 r を広げると、図2(d-e)のようにリングが消滅する。この生成-消滅ペアを記録し、散布図として示したものが図2(f)となる。対角線からの距離を生存時間と呼び、対角線から離れているほど、リングが生成されてから消滅するまでの半径が長いことを示す。実際の電極体には、この生成-消滅のペアは複数存在する。これを2Dヒストグラム（パーシステントダイアグラム：PD）に可視化したものが図3である。以上により、活物質の半径と円盤の半径を比較することで局所的な接続性を定量化することができる。

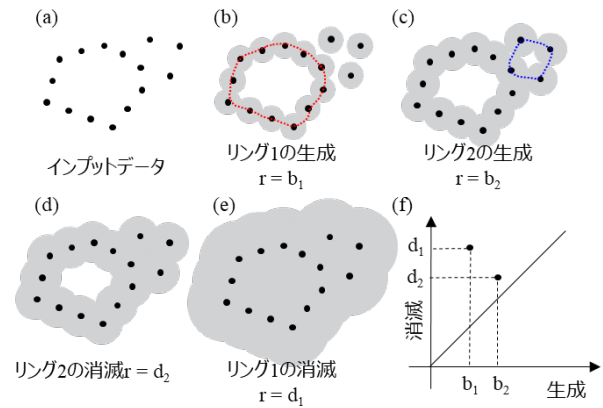


図 2 フィルトレーション例

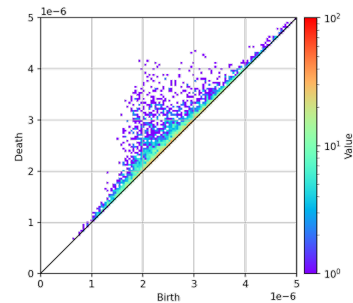


図 3 パーシステントダイアグラム(PD)例

(4) 機械学習による相関評価

多孔質電極の構造特性と充放電特性の関係を明確にするため、機械学習を用いた相関評価を行う。

機械学習は以下の手順で解析を進める。2-(2)により評価した有効伝導率、応力特性を目的変数、2-(3)より算出したPDに対し主成分分析(PCA)を用いて次元圧縮を行ったPDを説明変数とする。機械学習のモデルには、リッジ回帰を選択した。

$$L = \|y - X\beta\|^2 + \lambda \|\beta\|^2 \quad (4)$$

ここで、 X は説明変数の行列、 y は目的変数のベクトル、 λ は正則化パラメータであり、 L を最小化する回帰係数 β を求める。

相関分析は、以下の手順で解析を行う。PCAで圧縮した次元を、PDの次元に戻し、回帰係数をプロットする。回帰係数の絶対値が大きい生成-消滅ペアの重要度が高いと考えられ、どのようなリングであるかをパーシステントホモロジーの逆解析により抽出する。

3. 結果

本稿では、図1で示した密度分布を制御したランダムな100個の仮想構造に対して電気伝導解析した例を示す。応力解析との関係は、当日発表にて示す。

作成した構造の代表例として、3種類の断面図を図4に示す。中心密度 ρ_z の値が大きいほど粒子同士の重なり

が少ない。また図5に中心密度と伝導度の関係を示す。
作成した構造には正の相関がみられた。

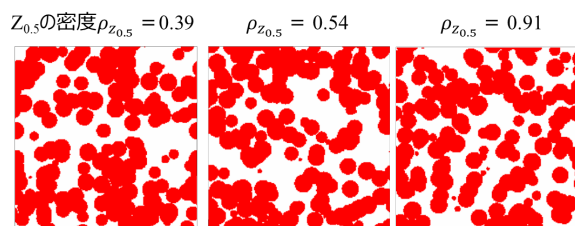


図 4 構造 例

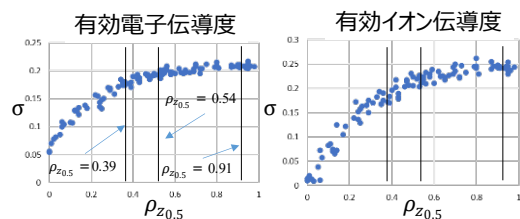


図 5 中心密度 ρ_z と伝導度の関係

構造の PD を図 6 に示す。活物質の半径 $2.5 \times 10^{-6}[\text{m}]$ に近い領域で生成-消滅ペアの生存時間が長い特徴的な結果を示した。中心密度の値が大きいほど、ヒストグラムはシャープになっており、これは図 4 の断面図で見られた、活物質同士の重なりが少ない事と対応していると考えられる。また生成-消滅ペアの生存時間が長い時間に注目すると、中心密度が低いもので多く見られた。これは図 7 に示すようなリングが対応しており、リング内に空隙が広がっていることが示唆されている。

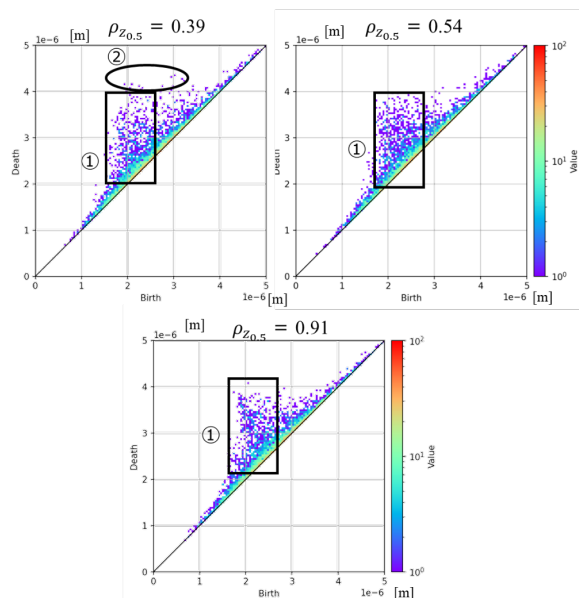


図 6 PD 例

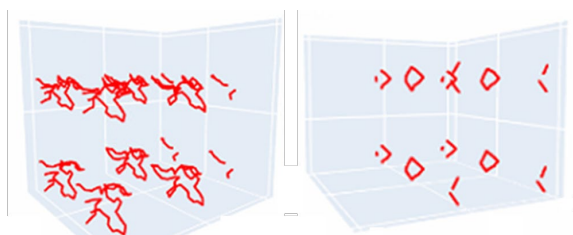


図 7 生存時間の長いリング

リッジ回帰で回帰分析を行った R^2 スコアを図 8 に示す。電子伝導度・イオン伝導度ともに学習用・検証用データの R^2 スコアは 0.95 以上と精度良く予測されており、PD はよい指標になり得ると考えられる。

図 9 に PD の次元上に学習したモデルの回帰係数を示す。大きく 3 つの領域に分かれており、赤の領域に含まれるリングの数が多いほど伝導度は高く、青に領域に含まれるリングの数が多いと伝導度は低くなる。活物質の半径 $2.5 \times 10^{-6} [\text{m}]$ 付近で回帰係数の絶対値は高くなっており、伝導度はこの領域の接続性が重要であると考えられる。一方消滅の $4 \times 10^{-6} [\text{m}]$ から $5 \times 10^{-6} [\text{m}]$ の領域では、回帰係数が負に大きい値をとるが、生成-消滅ペアの数が少ないため伝導度に与える影響は小さいと考えられる。

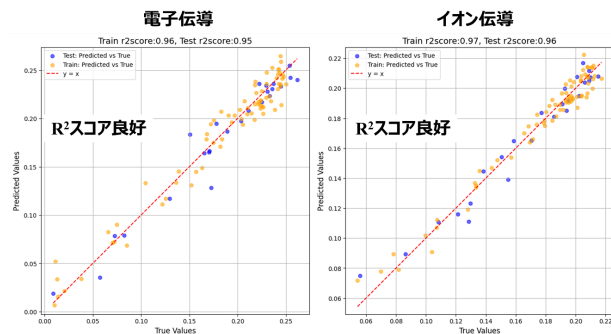


図 8 伝導度予測モデルの精度検証

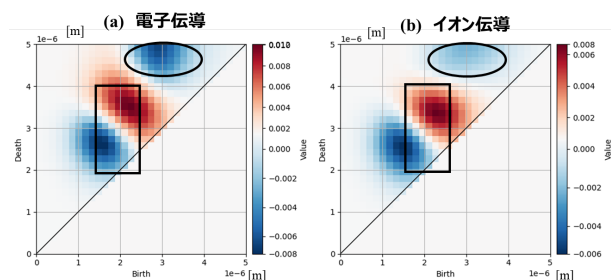


図 9 伝導度予測モデルの精度検証

4. まとめ

本研究では、Li イオン電池のナノスケール多孔質電極に注目し、活物質の配置による構造特性をパーシステントホモロジーで評価し、電池性能に与える影響を調査した。本稿では、密度分布に従ったランダムな 100 通りの構造を構築し、有効物性と構造特性の評価を行い、機械学習を用いて互いの相関関係を評価した。回帰係数の分析から伝導率を高めるためには、活物質の半径と同程度のリングの生存時間が重要であることが示唆された。

今後は、構造特性と応力解析の関係や異なる密度分布について、本研究のアプローチを実施する。

参考文献

- [1] Yoichi Takagishi *et al.*, *Batteries* 2019, 5, 54
- [2] Kitamura *et al.*, *NPG Asia Materials* (2024) 16:62
- [3] Piotr Pawłowski *et al.*, *Energy and AI* 14 (2023) 100256.
- [4] Ippei Obayashi *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* 91, 091013 (2022)