

リチウムイオン電池の 安全性シミュレーション技術の開発

Development of safety simulation of lithium-ion battery

岡 部 洋 輔* 山 手 茂 樹* 人 見 周 二*

Yosuke Okabe Shigeki Yamate Shuji Hitomi

Abstract

To consider thermal safety is one of important issues for lithium-ion battery development. We have developed thermal abuse simulation model which combines electrochemistry, heat transfer and fluid dynamics. The model is aiming for deeper understanding of unsafe phenomena and investigating critical cases which require a lot of time and cost in experiment. In this paper, we introduce (1) thermal runaway due to internal short-circuit in case of a stacked cell and a jerry roll cell, (2) gas generation followed by venting due to chemical reaction.

Key words: simulation, thermal abuse, internal short-circuit, gas generation

1 はじめに

車載用途や蓄電システム用途に供されるリチウムイオン電池の市場拡大が見込まれている。リチウムイオン電池は高エネルギー密度を有する特長があるが、その反面で、設計や使用法が不適切な場合に熱暴走や発煙、発火などの不安全事象に至ることがあるため、安全性を考慮することが重要である。

当社ではリチウムイオン電池の安全性を電池開発における最重要項目と考えており、加熱試験や強制内部短絡試験をはじめとする安全性試験などによって設計検証をおこなっている。しかし、電池内での想定される全ての内部短絡や、大規模な蓄電システムにおいて単電池の異常発熱が他の電池におよぼす影響など、

膨大な数の事例を網羅的に実験で検証することは非常に困難なことである。実際には、最悪事象を想定し、これを回避する設計や実験による検証など多くの時間と費用をかけて安全性を確認し高めている。この安全性確認に要する工数を軽減する手段として電池の安全性シミュレーションが期待されている。

このような現状を背景として、当社では充放電特性予測などに用いる電気化学モデルを発展させ、(1) 3次元で積層電池および巻回電池で任意の場所で短絡させることを考慮できるモデル、(2) 3次元で発熱反応によるガス発生を考慮できる乱流モデル、を開発したので解析例を紹介する。

* 研究開発センター第二開発部

2 内部短絡シミュレーション

2.1 ねらい

リチウムイオン電池でおこなう安全性シミュレーション項目のうち、特に電気化学シミュレーションで扱いがむずかしいものが内部短絡である。内部短絡とは電池の正極と負極の間で短絡回路が形成される事象である。内部短絡を模擬する試験としてはいくつかの試験方法が提案されている^{1,2)}が、あらゆる場合を想定して網羅的に実験で評価することは大変にむずかしい。そこで、本章で述べるようなシミュレーションを活用することでさまざまな状況を想定した内部短絡時の電池の熱挙動の予測が可能となり、理論的根拠をもとにした安全性設計に役立てることができるようになる。また、試験結果との対比により計算結果の妥当性を証明できれば、実験工数を低減することも期待できる。

本章に記載した内部短絡のモデリングには汎用有限要素法ソフトウェアのCOMSOL Multiphysics 5.4を用いた。

2.2 積層電池

正負極の電極対を複数積み重ねた形状の電池を積層電池という。積層電池の場合は、正極板同士および負極板同士をそれぞれタブの部分で束ねて電氣的に接続されている。このような積層電池で内部短絡が生じた場合、全ての電極はタブを介して並列的に接続されているので、電池全体から内部短絡部へ向かって短絡電流が集中する。短絡電流による発熱によって電池が局部的に高温になると、その部分で電極材料が分解反応や酸化反応によって発熱反応を起こし、発熱反応が連続する熱暴走の要因となる。このような内部短絡時の電流、発熱挙動を直感的に理解、予測することはむずかしいため、シミュレーションを用いた可視化がとりわけ有効である。

電流計算には、反応、輸送、電流を考慮できる充放電モデルを用いた。すなわち、電解液中のLi⁺イオンの拡散、泳動はNernst-Planck式(式1,2)、活物質粒子中のLi輸送はFick拡散式(式3)、導体中の電位はPoisson式(式4)、気液界面の反応抵抗はButler-Volmer式(式5,6)を用いた³⁾。

$$i_i = -\sigma_i \nabla \phi_i + \frac{\sigma_i RT}{F} (1-t_+) \nabla \ln c_i \quad (1)$$

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \nabla \cdot (D_i \nabla c_i) + Q_i \quad (2)$$

$$\frac{\partial c_s}{\partial t} = \nabla \cdot [D_s(c_s) \nabla c_s] \quad (3)$$

$$i_s = -\sigma_s \nabla \phi_s \quad (4)$$

$$i_{\text{reac}} = i_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha) n F \eta}{RT}\right) \right] \quad (5)$$

$$\eta = \phi_s - \phi_l - E_{\text{eq}} \quad (6)$$

ここで、 i は電流密度、 σ は導電率、 ϕ は電位、 c は濃度、 Q は化学種生成消失速度で、添え字の s と l はそれぞれ固相と液相を表す。 R は気体定数、 T は温度、 F はファラデー定数、 t_+ はLi⁺イオンの輸率、 D_i は電解液内のLi⁺イオン拡散係数、 D_s は活物質粒子内のLi拡散係数、 i_{reac} は電荷移動反応密度、 i_0 は交換電流密度、 α は移行係数、 n は関与電子数、 η は活性化過電圧、 E_{eq} は平衡電位を表す。平衡電位は別途実験で取得し、SOC (state-of-charge: 充電状態) に応じて決まるものとした。本シミュレーションにおいてはセパレータのシャットダウン効果を考慮していない。

発熱反応モデルにはアレニウス式モデル^{4,5)}を用いた(式7,8)。このモデルでは、電解液と正極および電解液と負極の反応を数学的に表現できる。各定数は、それぞれの材料のDSC分析(示差熱分析)結果として得られる発熱速度と温度の関係をこれらの式でフィッティングして決定した。

$$Q_i = H_{pi} r_i \quad (7)$$

$$r_i = k_i(T) x_i^p (1-x_i)^q \quad (8)$$

ここで、 Q_i は反応 i の発熱密度、 H_{pi} は反応 i の潜熱、 r_i は反応 i の反応速度、 $k_i(T)$ は温度 T の関数である反応 i の反応速度定数、 x_i は反応 i の反応率、 p と q は定数である。反応率は反応の進行度を示す無次元数であり、反応初期から反応完了にかけて0から最大1まで変化する。

上記のように、電気化学モデルと発熱反応モデルを、3次元形状で連成することにより、内部短絡時の電流、SOC、発熱、温度の分布を精緻に計算することができる。ここでは一例としてFig. 1に示す正極板3枚と負極板2枚を交互にセパレータを挟んで積層した4つの電極対をもつ電池の紙面最上の正負極板間に金属片などの導電性の異物が混入して短絡した場合の計算をおこなったので、その結果例を示す。

一定時間経過後の電流密度を示したFig. 2より、最上面とタブで特に電流密度が大きいことが、最上面は内部短絡層の集電箔であり、短絡部に向かう電流が集

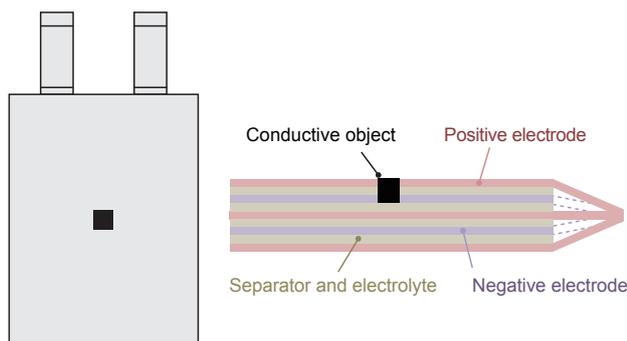


図1 積層電池短絡のシミュレーション形状図.
Fig. 1 Simulation geometry of internal short-circuit in case of stacked cell.

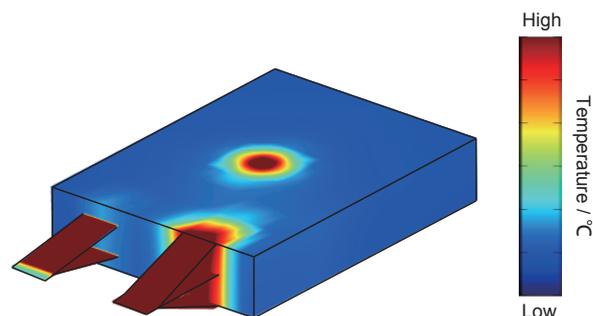


図3 温度分布 (計算結果).
Fig. 3 Distribution of temperature (Result of simulation).

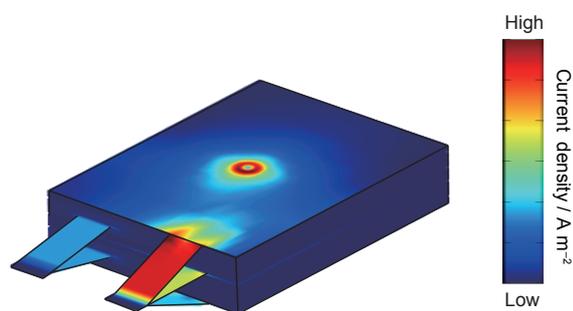


図2 電流密度分布 (計算結果).
Fig. 2 Distribution of current density (Result of simulation).

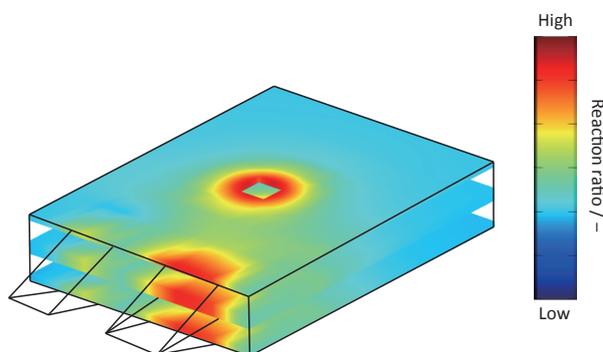


図4 反応率分布 (計算結果).
Fig. 4 Distribution of reaction ratio (Result of simulation).

中していることが、さらにタブは内部短絡層以外の電極から短絡部に電流が流れ込む際の経路となり通電断面積が小さいために電流密度が高くなるということがそれぞれわかる。Fig. 3 に温度を、Fig. 4 には発熱反応の反応率を示した。短絡部とタブで電流が集中して発熱量が大きくなるため、これらの箇所を起点にして発熱反応が生じ、熱暴走に至る可能性が示唆される。

このモデルの応用例として、短絡抵抗値を変化させた場合の温度の違いを計算した結果を Fig. 5 に示す。横軸は基準水準での短絡抵抗値に対する倍率であり、縦軸は短絡後一定時間経過後の短絡部近傍での温度上昇を基準水準での温度上昇で規格化した値である。この結果より、短絡抵抗値が上がるにつれて温度上昇は遅減することがわかる。これは短絡抵抗値が上昇することで短絡電流が減少したためである。

さらに、このモデルの別の応用例として、短絡部の位置を変えた場合の温度の違いを計算した結果として、温度上昇値を Fig. 6 に、温度分布を Fig. 7 に示

す。積層電池の中央とタブからの相対位置が異なる a ~ d の 4 点で内部短絡が生じた場合を想定した。短絡抵抗値は Fig. 2 ~ Fig. 4 に示した例とは異なる。横軸は短絡後一定時間経過後の短絡部近傍での温度上昇値である。この結果によれば、温度上昇は短絡位置によってはほぼ変わらず、短絡位置による温度上昇値の違いはわずかに 1℃未満である。これは、本計算における短絡抵抗値が大きく、電池の内部抵抗の影響を殆ど受けなためである。

Fig. 5 ~ Fig. 7 に示した結果は一例であって、短絡抵抗値、電池の大きさおよび電池材料などによって異なる傾向を示す場合もあるので、網羅的な考察をおこなう場合にはより多くの水準での計算が必要である。しかし、これらのシミュレーションによって内部短絡時の熱挙動を可視化し、理論的に考察することが可能となり、裏付けを取りながら安全性設計を推進することが可能となる。

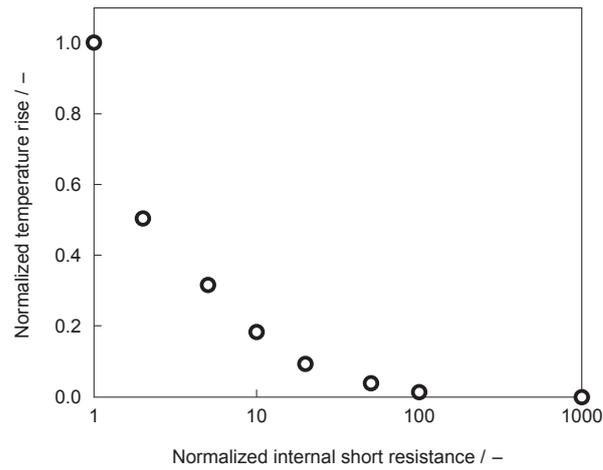


図5 短絡抵抗値と温度上昇の関係.
Fig. 5 Relationship between short resistance and temperature rise.

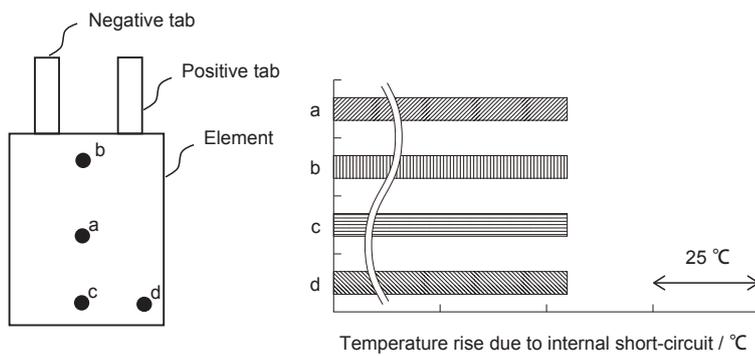


図6 短絡位置と温度上昇の関係.
Fig. 6 Relationship between internal short position and temperature rise.

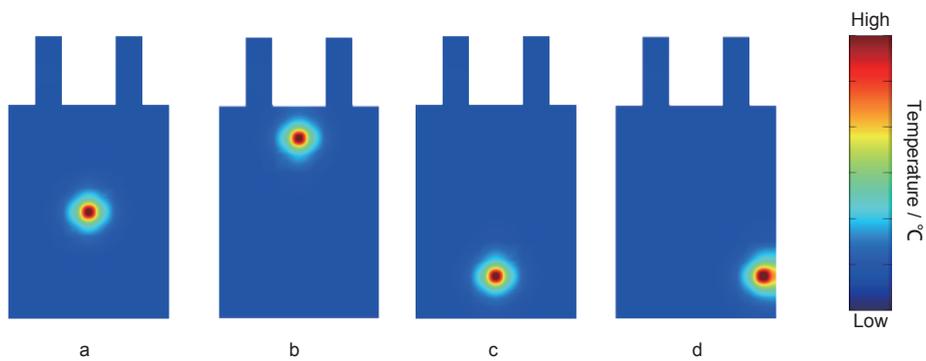


図7 短絡位置と温度分布の比較.
Fig. 7 Distribution of temperature from a viewpoint of short-circuit position.

2.3 巻回電池

長尺薄型シート状の電極を扁平ロール型に巻いて缶筐体に収納する形態の電池を巻回電池という。2.2節に述べた積層電池では、短絡時に短絡層以外の電極からタブのみを介して電流が流れるのに対して、巻回電池では集電箔のタブを束ねた部分を介して流れる電流と、集電箔の周回部を流れる電流の2種類が存在する。このため、積層電池での電流計算の手法をそのまま巻回電池に適用することはできない。

そこで、巻回電池で短絡電流を計算する場合は、巻回電極体を展開して引き伸ばした形状（形状①）による新規な計算方法を用いる。一層のみ短絡（部分短絡）の場合の模式図を Fig. 8 に示す。展開された形状は、紙面手前側から奥に向けて、正極集電箔、正極、セパレータ、負極、負極集電箔が形成された3次元モデルである。上側に張り出た部分は正極タブおよび負極タブである。一層のみ短絡の場合は展開形状の1か所だけに短絡箇所が出現する。展開された形状で計算をおこなうことにより、積層電池とは異なる巻回電

池に特有な短絡電流を的確に表現することができる。

次いで、形状①でおこなった電流計算から得られる発熱分布（ジュール熱および電極反応熱）を、実際の電極体形状に忠実な3次元形状②（Fig. 9）にマッピングする。形状②では、形状①で計算された短絡電流に起因する発熱以外に、発熱反応による発熱も考慮した伝熱計算をおこなう。形状①での電気化学シミュレーションと、形状②での伝熱シミュレーションは双方向に連成されており、例えば式（1）および（4）に表れる導電率の温度依存性や、式（2）および（3）に表れる拡散係数などの物性値の温度依存性も考慮している。なお、電気化学方程式や発熱の反応式は2.2節と同じとした。ここでは20巻回のリチウムイオン電池の最外層に導電性の異物が混入した場合の計算結果を示す。

短絡後の電流密度の分布を Fig. 10 に示す。色は電流密度の大きさを、矢印は電流密度ベクトルを表す。紙面左側の短絡部に向かって、タブと集電箔の周回部の両方から電流が流れ込んでいることがわかる。短絡

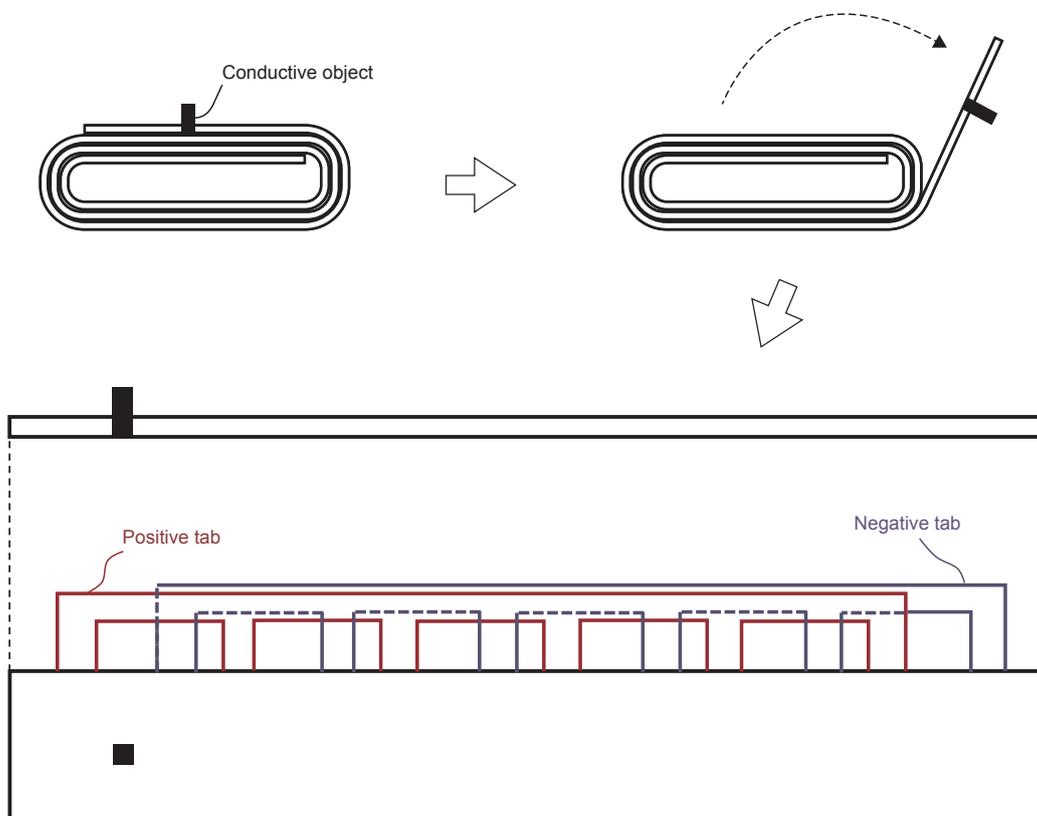


図8 巻回電池部分短絡の模式図。

Fig. 8 Conceptual view of partial internal short-circuit in case of a jerry roll cell.

後の巻回電極体の温度を Fig. 11 に、発熱反応の反応率を Fig. 12 に示す。短絡部に向かって電池全体から電流が集中するため、特に短絡部の周りの集電箔とそれに近いタブで高い発熱量が生じるものと考えられる。短絡部の周りを起点として周囲に発熱反応が進行し、電池全体が発熱反応により高温に至る様子が確認される。

本章では積層および巻回それぞれの場合において、最外層の電極が、電池の最も断面積が大きい面から見て中央位置で一層のみ短絡した場合の電流と発熱反応を 3D 形状で計算した例を述べた。これらのモデルによって短絡箇所、短絡抵抗値など多くの短絡条件を考慮したシミュレーションが実施可能であり、優れた汎用性をもつモデルである。

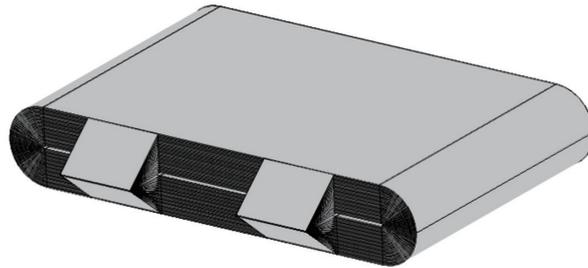


図9 伝熱計算に用いる巻回電池電極体の形状。
Fig. 9 Geometry of a jerry roll cell element for heat transfer simulation.

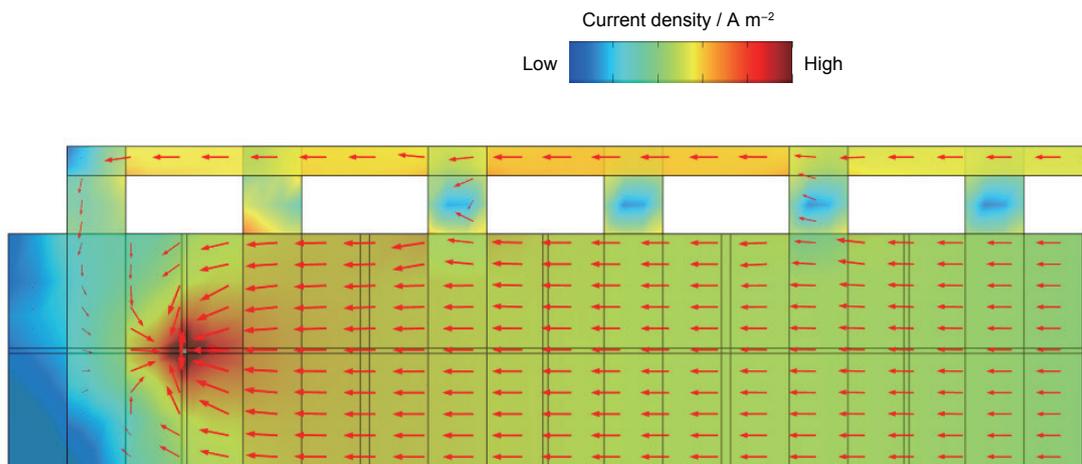


図10 電流密度分布 (計算結果).
Fig. 10 Distribution of current density (Result of simulation).

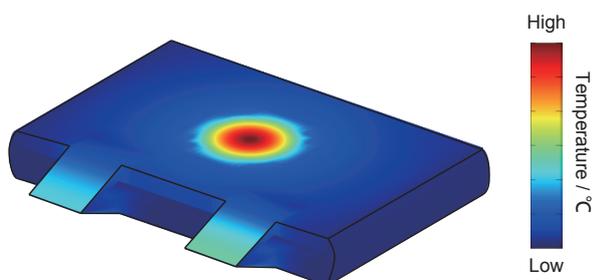


図11 温度分布 (計算結果).
Fig. 11 Distribution of temperature (Result of simulation).

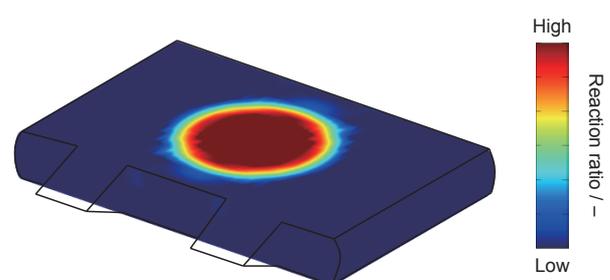


図12 反応率分布 (計算結果).
Fig. 12 Distribution of reaction ratio (Result of simulation).

3 ガス発生シミュレーション

3.1 ねらい

リチウムイオン電池において内部短絡などを基点として局所的な異常過熱が発生すると、材料の分解や燃焼などを伴う複数の反応が進行する。これらの反応は多くの場合、発熱やガス発生を伴う。筐体に電極体が収容されているリチウムイオン電池には内圧が上昇した際に内部ガスを排出するためのガス排出弁が設けられている。昇温による熱膨張とガス発生によって内圧が上がると、ガス排出弁が開放し、高温のガスが周囲へ排出される。このガスは高温かつ高速であり、乱流効果による温度、流速の変動を考慮して周辺への影響を把握することは重要である。

このような異常時のリチウムイオン電池からのガス発生および排出の挙動を、発熱反応とガス発生を考慮して予測するモデルを開発したので、次にその説明をおこなう。これらは、さまざまな組電池を用いた蓄電システムの熱設計や安全性設計に役立たせることができる。ガス発生は速く、高レイノルズ数の乱流となるので、モデリングには汎用流体ソフトウェアのANSYS Fluent 2019 R2を用いた。

3.2 モデル

反応の進行と発熱の取り扱いについては、2.2節に記載したアレニウス式モデルを用いた^{4,5)}。

ガス発生は電池内部の正極、負極、セパレータ、電解液などの部材が、温度上昇をきっかけに化学反応を起こすことが要因である。これらの反応は複雑な反応であり、反応挙動を詳細に計算することは困難である。ここでシミュレーションをおこなう上では別途排出ガスのバッグ捕集法⁶⁾により取得したガス量をもとに、正極と電解液、負極と電解液のそれぞれによって発生したガス量を仮定し、複数の反応に分離する方法をとった。反応*i*により発生するガスのノルマル体積を V_i 、密度を ρ_i 、比熱を C_{pi} とする。ある時点において反応率が x_i であれば、その時刻までに発生したガスの総ノルマル体積 V_{tot} は(式9)により、ノルマルでのガス体積の発生速度 $q_{norm,tot}$ は(式10)により表される。反応速度や発熱量は2.2節と同様に熱分析により取得した。ガス排出弁の開口部は十分に大きく、筐体内部で発生したガスは、ガス排出弁より速やかに外部に排出されるものとした。また、排出されるガスは不活性なものであるとし、気相で反応は起こらないとした。

$$V_{tot} = \sum x_i V_i \quad (9)$$

$$q_{norm,tot} = \frac{dV_{tot}}{dt} = \sum V_i \frac{dx_i}{dt} \quad (10)$$

はじめ発生ガスは缶内部に留まるが、内圧が開弁圧を超えるとガスが排出される。ガス排出弁の開口部の面積を S とし、温度による熱膨張も考慮すると、噴出ガスの速度 v_{vent} は(式11)で表される。

$$v_{vent} = \frac{q_{norm,tot}}{S} \frac{T}{T_0} \quad (11)$$

ここで T はガスの温度、 T_0 は熱膨張計算の基準温度(例えば常温)を表す。乱流モデルは一般的に広く用いられるk- ϵ モデルを用いている。

反応率や発熱量、ガス発生量のモデリングには、ANSYS Fluentのカスタマイズ機能であるUDF、UDS、UDM(それぞれUser-Defined Function, Scalar, Memoryの略)を活用したC言語プログラムを内製した。乱流エネルギーや乱流消失率などの乱流特有の量や、発熱や反応速度などの湧き出し項の線形化項は収束性を考慮して適宜設定した。将来、自動車全体や蓄電システム全体のような大規模な系での安全性シミュレーションを実用的な時間内に実施可能とするために、CPU並列処理にも対応したプログラムとした⁷⁾。

対象とした形状は2通りである。Fig. 13は1つの電池が熱暴走によりガス排出する場合を、Fig. 14は上下段からなるリチウムイオン電池の下段中央の電池が熱暴走によって高温ガスを排出したために類焼が生じる場合を想定したものである。いずれの形状においても、基点の電池で10 kW程度の異常発熱があったものと仮定をして計算した。

3.3 結果

ガス発生は計算結果を示す。Fig. 15は、単電池が異常過熱によって熱暴走し、ガスが発生した場合の計算結果である。加熱により電池筐体の内部で発熱反応とガス発生が進行し、ガス量の増加と昇温によって内圧が上昇する。内圧が閾値を超えたところでガス排出弁が開放され、高温のガスが筐体外に排出される様子が見られる。ガスは直上に噴き出すが、実際には乱流粘性による巻き込み効果などによって複雑な流れをするものと考えられる。今後は流体観測などの実験と比較検証をおこなう必要があると考えている。

Fig. 16は上下二段に置かれた電池モジュールにおいて、下段モジュールの電池が異常発熱した場合の計算結果である。下段の電池が発熱反応により熱暴走したためガス排出弁が開き、高温のガスが噴出し、上段

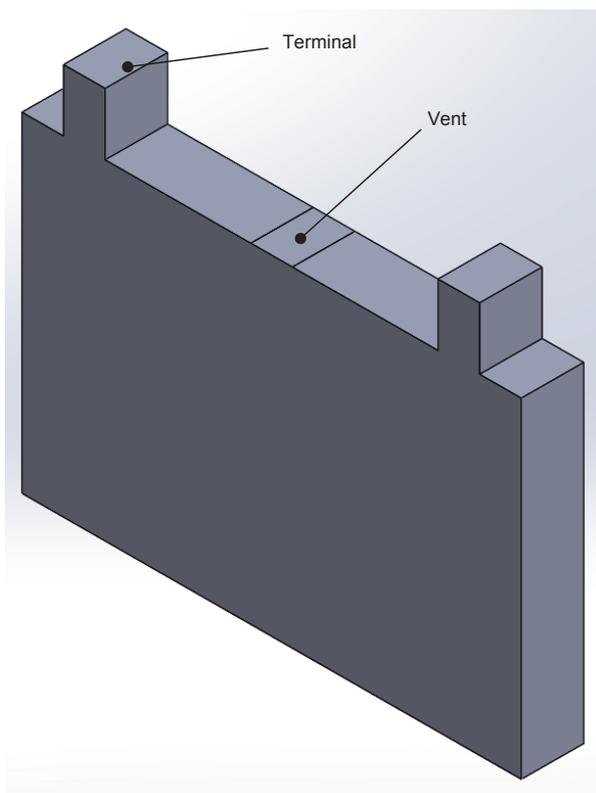


図 13 対象形状：簡略化したリチウムイオン電池の単電池。

Fig. 13 Simplified geometry of a lithium-ion battery in gas generation simulation.

の電池に熱暴走が伝播する様子を見ることができる。これらの例が示す通り、本ガス発生モデルは、ガス発生の有無の判定や、高温ガスの排出が周囲の電池におよぼす影響を予測することなどに活用することができる。

4 おわりに

本稿では、リチウムイオン電池の安全性シミュレーションの例として、3次元形状での積層電池、巻回電池における内部短絡と、電池からのガス発生が周囲におよぼす影響を計算した例を示した。これらのシミュレーション技術は他の電池種にも応用できる。

従来のように実験の代替としてだけでなく、短絡モードや使用環境の異なるより多くの不安全事故を想定して電池の安全性向上に役立てたり、直接観察が困難な事象や状態を理解、推定するためにもシミュレーションの活用が有効である。

特筆すべきは、本稿に記載したシミュレーションモデルは全て3次元の連成非定常問題であるが、比較

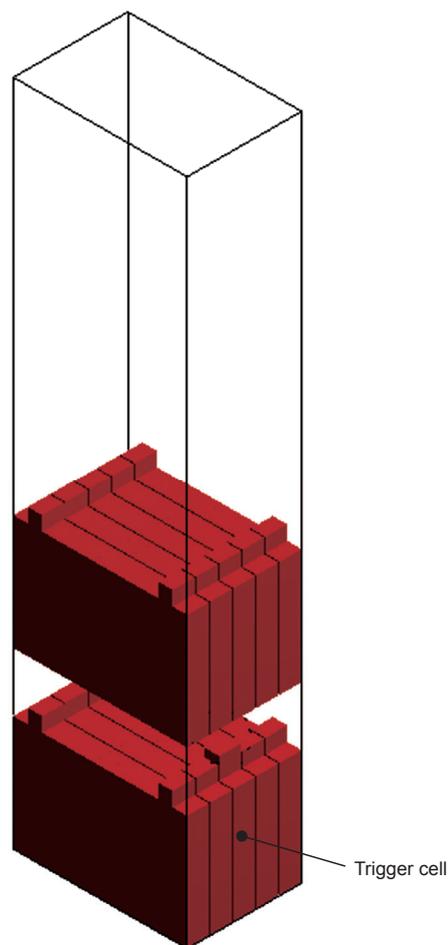


図 14 対象形状：簡略化したリチウムイオン電池モジュール。

Fig. 14 Simplified geometry of a lithium-ion battery module in gas generation simulation.

的安価なデスクサイド型の計算機でも数分～数時間程度で計算を完了でき、多くの場合を想定したシミュレーションを開発過程の中で活用できる点である。今後、シャットダウン効果を正確に模擬するなどの改良を進め、実験結果との対比を通じて、実験結果およびシミュレーションの妥当性を高めることで、電池の安全性検証に要する工数を低減することが期待できる。

当社では、本稿で述べたもののほかに、電池の設計や評価、蓄電システムの据付や運用を総合的に支援するためのマルチスケールかつマルチフィジックスのシミュレーション技術開発を進めている。高速通信やIoTが進展する中で、このようなシミュレーション技術は将来の基幹技術になると考えており、将来性は有望である。今後も幅広い電池シミュレーション技術を構築し、より高安全、高性能な電池開発に貢献していく。

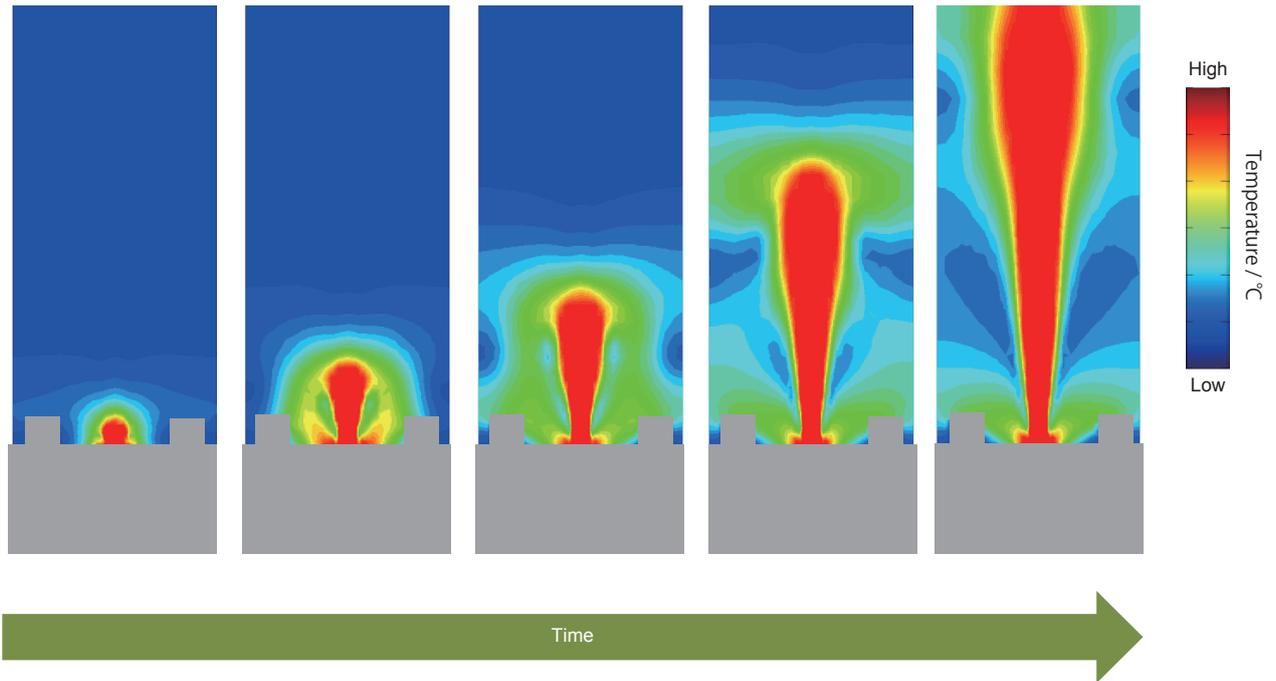


図 15 リチウムイオン電池からガスが噴出する様子.
 Fig. 15 Gas generation from a lithium-ion battery.

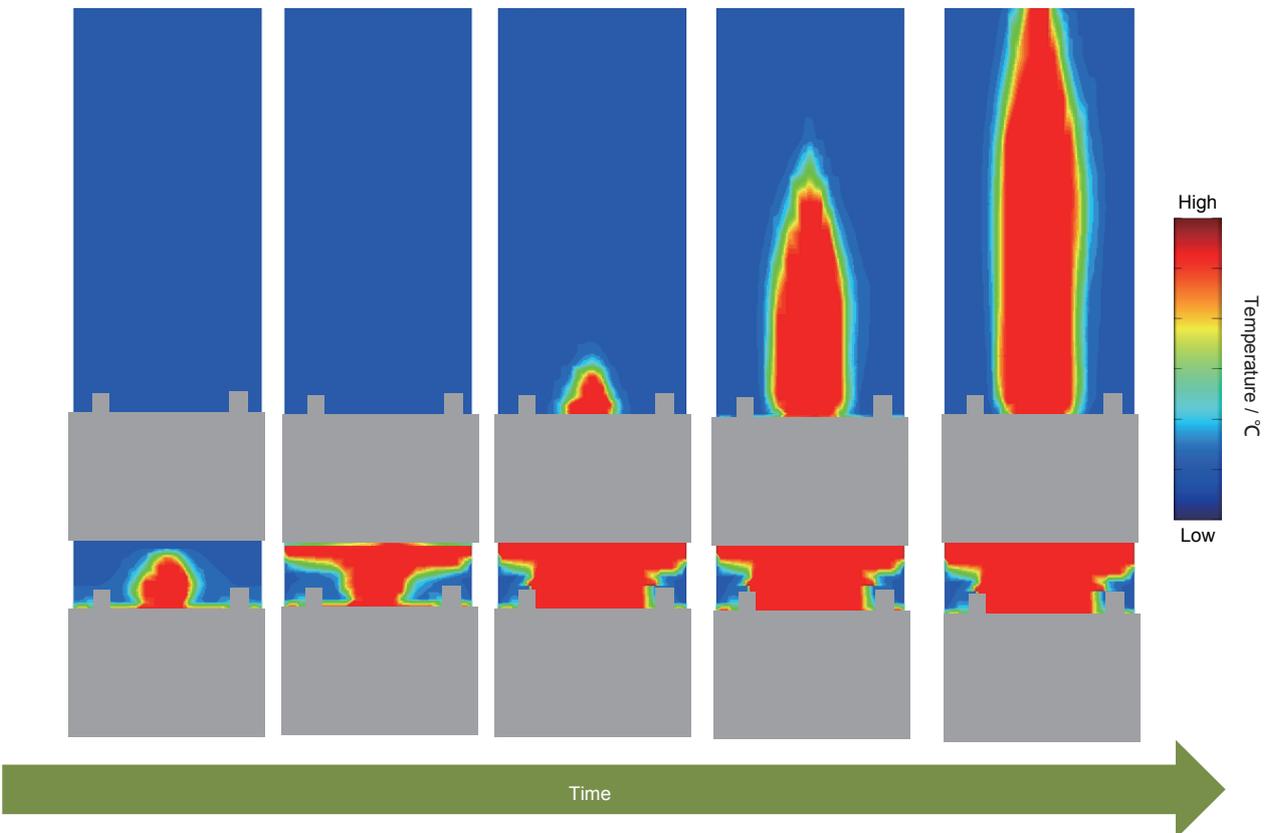


図 16 リチウムイオン電池モジュールにおいて下段から上段に熱暴走が伝播する様子.
 Fig. 16 Gas generation spread from lower battery to upper one in lithium-ion battery module.

参考文献

1. 前田清隆, 高橋昌志, 自動車用リチウムイオン電池の内部短絡試験方法の調査, JARI Research Journal 研究速報, 1 (2015).
2. 前田清隆, 高橋昌志, 自動車用リチウムイオン電池の強制内部短絡試験の代替試験法の検討, JARI Research Journal 研究速報, 1 (2017).
3. M.Doyle, T.F.Fuller and J.Newman, Comparison of Modeling Predictions with Experimental Data from Plastic Lithium Ion Cells, *Journal of The Electrochemical Society*, **143**, 1890 (1996).
4. T.D.Hatchard, D.D.MacNeil, A.Basu, J.R.Dahn, *Thermal Model of Cylindrical and Prismatic Lithium-Ion Cells*, *Journal of The Electrochemical Society*, **148** (7), 755 (2001).
5. Xuan Liu, Zhibo Wu, Stanislav I. Stoliarov, Matthew Denlinger, Alvaro Masias, and Kent Snyder, *A Thermo-Kinetic Model of Thermally-Induced Failure of a Lithium Ion Battery: Development, Validation and Application*, *Journal of The Electrochemical Society*, **165** (11), 2909 (2018).
6. 矢野寛子, リチウムイオン電池の安全性試験と発生ガス分析, 東レリサーチセンター The TRC News 201801-02, 1 (2018).
<https://www.toray-research.co.jp/technical-info/trcnews/pdf/201801-02.pdf>
7. ANSYS Fluent Customization Manual R18.2(2017).