

車載用リチウムイオン電池の安全性試験シミュレーション

車載用リチウムイオン電池の開発において、熱暴走による発火トラブルなどを考慮した、安全性の設計と評価が重要になっている。計算機シミュレーション技術により、電池の安全性に関わる現象を把握し、設計と評価の効率化をもたらすことができると考え、リチウムイオン電池の安全性を推測可能なシミュレーション技術の研究開発に取り組んでいる。本稿では、化学反応の熱測定と反応式のモデル化、加熱試験シミュレーション、内部短絡・釘刺試験シミュレーションを例に、安全性試験シミュレーションのモデリング手法と解析例を紹介する。



技術本部
エンジニアリングメカニクス事業部
CAE・実験解析技術部
山上 達也

E-1 モデリングの概要

安全性試験には、加熱試験、内部短絡・釘刺試験、過充電試験、圧壊試験等があるが、熱解析により熱暴走条件を評価する場合、

- ①外部加熱 [オープン、断熱型加速熱量計 (ARC) 等、外部からの加熱]
- ②内部発熱 [化学反応熱 (熱分解反応、燃焼等)、ジュール発熱 (短絡部発熱、放電発熱)]
- ③放熱 [熱伝達、熱放射]

の3つの熱の考慮が必要である。①+②の発熱よりも③の放熱が大きければ、熱的に定常状態に至り、③の放熱が少なければ電池の温度は上昇し続け熱暴走に至る。

本稿で述べる安全性試験シミュレーションでは、オープンによる外部加熱 (加熱試験)、短絡部からの内部発熱 (内部短絡試験)、熱分解反応等の化学反応熱、放熱を考慮する。

E-2 化学反応熱のモデリング

(1) モデリングする反応現象

化学反応熱として、以下の4種を考慮している。負極の反応は、複数の反応過程を持ち、1つの反応式では模擬できない。一般的に、SEI (電極・電解液界面層、Solid Electrolyte Interface) の反応と、負極の反応の2つに分けモデル化する。

- ①セパレータの熱分解
- ②負極と電解液の反応
 - i) SEIにおける反応
 - ii) SEIを通した負極と電解液の反応 (負極と電解液の直接反応含む)
- ③正極と電解液の反応
- ④電解液の熱分解

(2) 化学反応熱の測定と反応速度式のモデリング

上記の①~④の化学反応は、おのおのについて、昇温速度一定でのDSC測定 (示差走査熱量測定) を行い、反応熱の経時変化からモデル化する。とくに、②と③の電極活物質の反応は、充電・解体により取り出した充電状態の活物質を、不活性環境で、電解液と合わせ、DSC測定を行っている。

第1図に示すような、DSC測定の結果の各反応の発熱速度の経時変化で、温度 T に依存する発熱速度係数 (単位体積・単位時間あたりの発熱量) を $k=k(T)$ と置く。ある時刻での単位体積あたりの発熱速度 q は、 $q(t)=k(T(t))a_{residual}(t)$ と書ける。ここで、 $a_{residual}(t)$ は、その時刻での未反応度である。反応量と発熱量が比例する

と考えると、ある時刻までの反応度 $a_{reacted}(t)$ は $a_{reacted}(t)=Q_{reacted}(t)/Q_{sum}$ と書ける。ここで、 $Q_{reacted}(t)$ はその時刻までの発熱量、 Q_{sum} は全発熱量を示す。未反応度 $a_{residual}(t)=1-a_{reacted}(t)$ である。発熱速度係数 k は $k(T)=Ak'(T)$ と書ける。ここで、 A は反応潜熱 (単位質量あたりの発熱量)、 $k'(T)$ は化学反応速度係数である。

各反応の全発熱量とサンプル質量から反応潜熱 A を求め、発熱速度の時間変化から、温度 T に依存する化学反応速度係数 k' を次のアレニウスの式へのフィッティングにより決定する。

$$k'(T(t), a_{residual}(t)) = \gamma \exp\left[-\frac{E}{RT(t)}\right] a_{residual}(t)^n (1-a_{residual}(t))^m = -\frac{da_{residual}}{dt} \quad (1)$$

ここで、 γ は頻度因子、 E は活性化エネルギーを示す。詳細は割愛するが、本解析では反応にともなうSEIの厚み変化を考慮したモデル*1)を用いている。

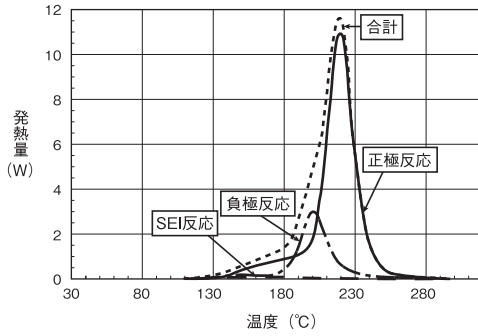
(3) 活物質の化学反応モデリングの例

正極 LiCoO_2 、負極 カーボン、電解液 EC (エチレンカーボネイト) / DEC (ジエチルカーボネイト) 混合について、1時間の昇温過程 (5°C/分) のDSC測定の例を第1図に示す。

参考文献

- *1)
J.R.Dahn, et.al. :
J.Electrochem.Soc.148
(2001) A663,A755.

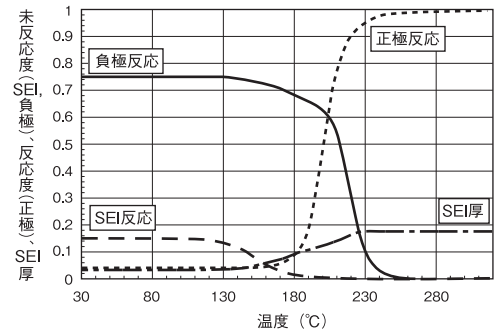
第1図 活物質反応熱測定結果(DSC・昇温測定)



ピークフィッティングにより決定した化学反応速度式を用いて解析した、昇温過程における各物質の反応度の推移を第2図に示す。負極の反応では、まず、SEIにおける反応が生じ(375~475K)、それに遅れて、負極と電解液の反応が生

じる。負極の反応は、反応にともない増加するSEI厚みに律速される(425~475K)が、その後、電解液との直接反応に転じ反応速度が大幅に増加する(475~525K)。

第2図 化学反応速度式による昇温過程での反応度の解析



E-3 安全性試験シミュレーション

E-2で求めた化学反応速度式を用いたシミュレーションの例を示す。解析する電池は、正極 LiCoO₂、負極 カーボン、電解液 EC/DECの18650サイズの円筒型電池である。第1表に解析条件を示す。

第1表 解析条件一覧(18650サイズの円筒型電池)

形状(18650サイズの円筒型電池)	長さ 65 (mm)、 半径 9 (mm)
正極活物質質量	12 (g)
負極活物質質量	6 (g)
熱伝導率 (円筒軸方向(電極面に平行))	14 (W/m K)
熱伝導率 (半径方向(電極面に垂直))	3.4 (W/m K)
比熱(電池平均)	830 (J/kg K)
密度(電池平均)	2580 (kg/m ³)
熱伝達率	放熱試験より決定
熱放射率	放熱試験より決定

(1) 熱物性値

ここで、密度、比熱、電極面内の熱伝導率の物性値は、正極電極板、負極電極板、セパレータのおおのこの測定値より平均値を求める。電極面に垂直な方向は積層膜の熱拡散率測定を行う。

(2) 放熱物性値

電池表面からの放熱は、熱伝達(表面と雰囲気との温度差に比例)と熱放射(表面と雰囲気との温度の4乗の差に比例)の和で表される。熱伝達は雰囲気の状態(組成・流速)に依存する係数である。一方、熱放射は表面の材質に依存する。熱伝達係数と熱放射係数は、いくつかの条件のオープン試験から表面温度変化をフィッティングすることで決定する。

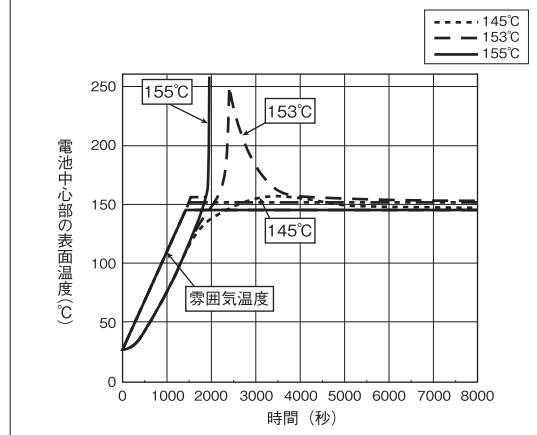
(3) 解析内容

外部加熱(加熱試験)やジュール発熱(内部短絡試験)による温度上昇にともなう、化学反応・反応熱を解くとともに、伝熱・放熱による電池の温度分布を解く。使用したCAEソフトはCOMSOL社のCOMSOL Multiphysics™ V3.5aである。

(4) 加熱試験シミュレーション

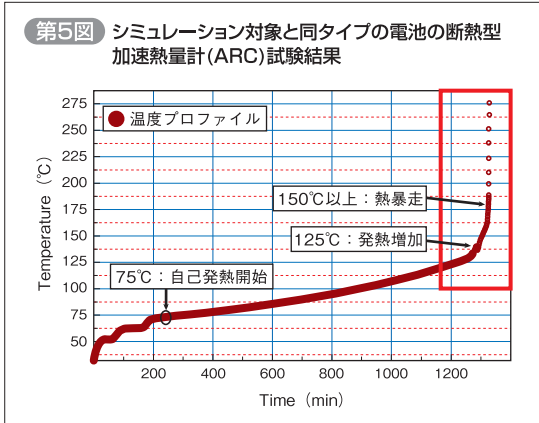
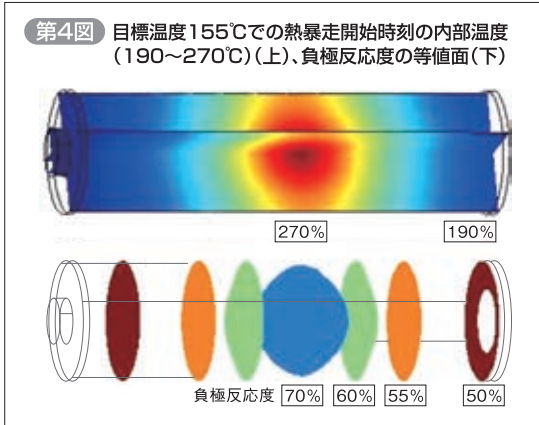
第3図に加熱試験シミュレーションの結果を示す。加熱条件は、雰囲気温度を、目標温度まで昇温後、保持した。目標温度145°Cでは自己発熱は見られるものの、熱暴走には至らず定常状態に達する。一方、目標温度155°Cでは時刻2000秒辺りで、熱暴走に達し、表面温度が急激に上昇する。目標温度153°Cでは、時刻2400秒程度で、表面温度が急激に上昇するが、その後、定常状態に達する。化学反応が進む事で、表面温度が急激に100°C以上程度上昇しており、實際上、熱暴走に相当すると判断する。

第3図 加熱試験シミュレーションでの電池表面温度の経時変化(目標温度145°C、153°C、155°C)



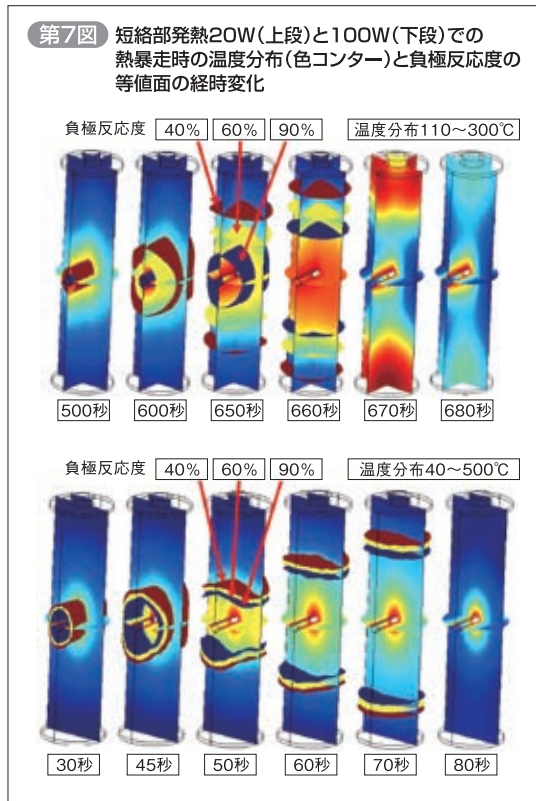
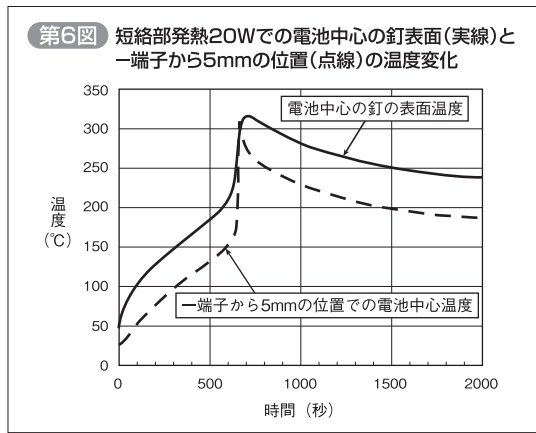
第4図に、目標温度155℃での熱暴走に達する時刻での内部温度分布、負極反応度分布を示す。電池の中央部がもっとも高温となり、熱暴走の起点となっている。これは、蓄熱性によると考えられる。電池の端と中央の温度差は80℃に達する。

第5図に、同タイプの電池の、断熱型加速熱量計(ARC)試験結果を示す。結果は、73℃から自己発熱が見られ、125℃から発熱が増加、150℃を超え熱暴走が見られた。これは、シミュレーションによる熱暴走の予測温度が妥当であることを示す。



(5) 内部短絡(釘刺)試験シミュレーション

太さφ2.5mmの釘を電池中央部に貫通した内部短絡試験シミュレーションの結果を示す。ここでは、短絡部発熱が20Wおよび100Wの場合を解析した。第6図に短絡部発熱20Wでの円筒軸上の2点の温度プロファイルを示す。時刻600~700秒の間に熱暴走による温度の急激な上昇が見られる。第7図に熱暴走時の温度分布と負極反応面を示す。数十秒にわたり、釘近傍から端子へ向かい、幅の広い反応領域が移動する。反応領域が高温となることがわかる。一方、短絡部発熱100Wの速い発熱速度では、時刻30~70秒で熱暴走が生じる。内部の温度勾配が大きく、反応領域の幅が狭いため、形成される反応面が、釘近傍から端子へ向かって移動する様子が見られる。



本稿では、リチウムイオン電池の安全性試験シミュレーションの例として、化学反応のモデリング、加熱試験シミュレーション、内部短絡・釘刺試験シミュレーションの例を示した。示した具体例は、車載用リチウムイオン電池ではなく、18650サイズの円筒型電池であるが、同様の技術をベースに車載用リチウムイオン電池の安全性試験シミュレーション技術の研究開発を進めている。

当社では、本稿のマクロな安全性試験シミュレーションに限らず、充放電試験シミュレーション、電極内部のイオン輸送シミュレーション、電極表面反応のナノシミュレーションを含めた、多階層モデリング&シミュレーションを整備しており、材料設計・選択から、電池設計・評価に至る幅広い段階でのシミュレーション技術の活用を、実証試験、計測・分析試験と連携し実施している。