

近年、ノートPCやスマートフォンに加え、電気自動車、航空機や宇宙ステーションなど輸送機に幅広くリチウムイオン電池(LIB)が搭載されていることから、その安全性予測に対する関心はますます高まっている。特に、実験困難な条件での温度予測や、発熱・熱暴走メカニズムの分析を目的として、電池メーカー・ユーザともにCAEを活用する動きが加速している。

当社では、釘刺し・圧壊などの安全性試験に加えて、Liイオンの電気化学反応・イオン輸送・エネルギー方程式を基本とする充放電・発熱シミュレーション技術を用いて、目的に合わせてさまざまな安全性評価モデルを独自に開発し^{*1)}、その解析結果や考察をお客さまに提供してきた。

本報告では、釘刺し短絡現象をより詳細に模擬した「トリブリッド短絡モデル」、複数電池の熱暴走を想定した「モジュール延焼モデル」、断面SEMに基づくミクロな「実構造短絡モデル」を例に、先端CAE技術を用いた計算事例をそれぞれ紹介する。



技術本部
機械・プロセスソリューション事業部
プロセス技術部
たかぎし よういち
高岸 洋一



技術本部
機械・プロセスソリューション事業部
プロセス技術部
やまなか たくみ
山中 拓己

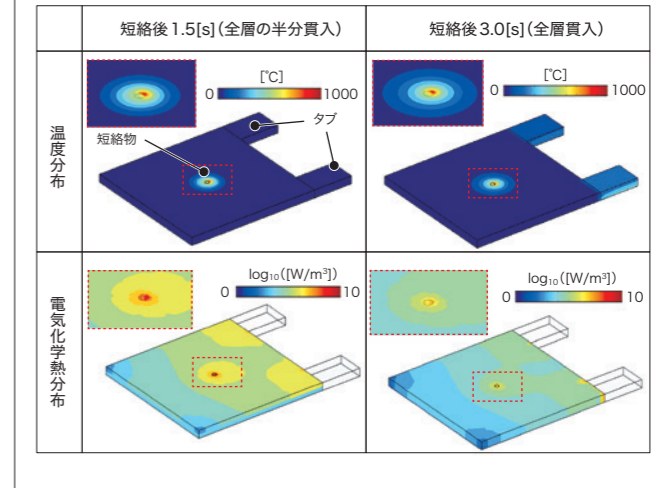
1.2 3D温度-2D電流-1D充放電トリブリッドモデル

第1図の左に示すように、従来は、電気化学モデルを釘中心とした2次元軸対称モデルとし、得られた発熱(ジュール熱・電気化学反応熱)分布を3次元伝熱モデルにマッピングすることで、電池発熱をモデリングしてきた。しかしながらこの方法ではタブ、釘位置による電流分布の変化を考慮できない。一方で電気化学モデルを単純に3次元化すると計算負荷が膨大となる。そこで、集電箔面内の電流分布は2次元平面モデル、電極部の充放電解析(Newmanモデル)は代表位置について、それぞれ1次元厚みモデルで計算し連成させることで、計算負荷を下げながらタブ、釘位置の効果を考慮することが可能となる。

1.3 計算例

100mm×100mm×t6mmの片側タブ積層セルに対し、セル中央にφ3mmの釘を2mm/sで完全貫入させる釘刺しシミュレーションを行った。温度分布および電気化学熱分布の時間変化を第2図に示す。電極体温度、ジュール熱と充放電反応熱の総和は、釘とタブの間で特に大きくなる。さらに釘近傍に着目すると、温度が最大となる位置は釘中央ではなくわずかにタブ方向にずれるこ

第2図 釘刺し貫入時のセル温度分布・電気化学熱分布の時間変化



とが確認できる。これは、タブからの回り込み電流が、釘表面のタブ側の方に集中するためと考えられる。このことから、高温となる領域はタブ、釘の位置に大きく依存する可能性が示唆される。

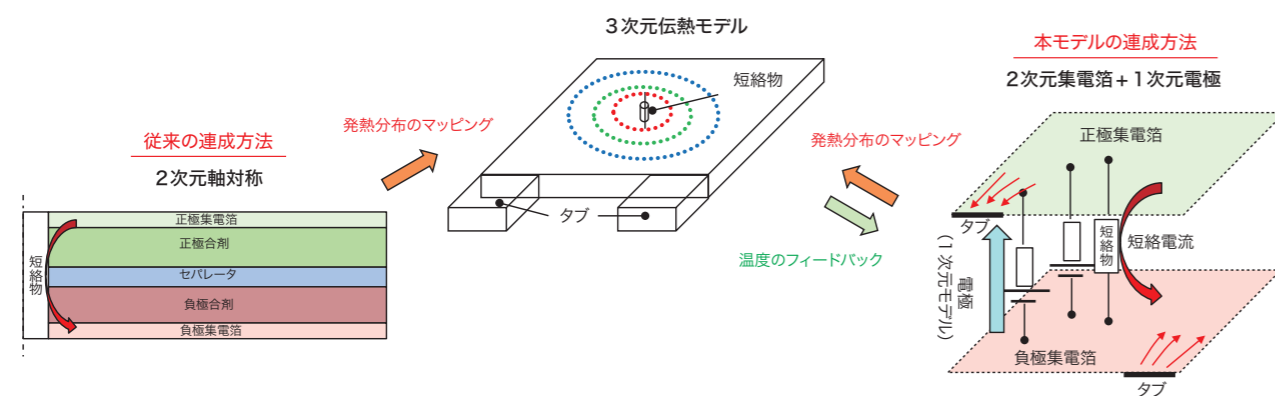
A-1 釘刺し短絡試験のシミュレーション

釘刺し試験は内部短絡現象を模擬するために頻繁に用いられる安全性試験のひとつであるが、大電流によるジュール発熱、電気化学反応、熱分解反応に加えて、釘の貫入速度や位置が複雑に影響する非線形性の強い現象であるため、その温度挙動の予測は困難とされてきた。これに対し、最近当社ではセル・モジュールの3次元温度分布計算、電極面の2次元電流分布計算、および電極厚さ方向の1次元充放電計算を3つ同時に解析するトリブリッドモデルを開発し、貫入速度や釘刺し位置を考慮しつつ、計算安定化を実現した^{*1)}。ここでは、その計算例を紹介する。

1.1 釘刺しモデル

従来の釘刺し短絡シミュレーションでは試験条件に合わせた釘貫入層数を想定し、未貫入状態から対象層数までの貫入状態に瞬時に変化すると仮定したモデルが実施されている^{*2)}。しかし、実際は釘の貫入と共に、時々刻々と部分短絡層が増加し、最終的に完全貫入状態となると想定される。そこで、釘貫入層と釘未貫入層の比率を釘刺し速度に合わせて変化させ、比率に対応する電流を与えることで、釘の移動を考慮する。

第1図 釘刺し短絡トリブリッドモデルの概要



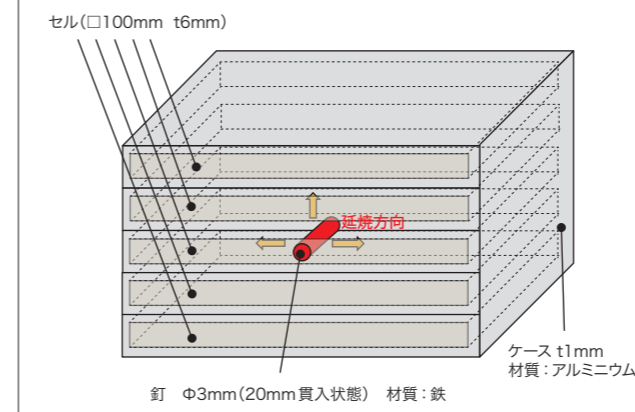
A-2 モジュールの延焼シミュレーション

前章では、単一セルの短絡状態を解析した。一方で、実際にはモジュールやパックの形態で運用されるため、一部のセルが短絡、熱暴走すると周囲セルに延焼し、大きな発熱に繋がる可能性がある。このような延焼を想定したシミュレーションモデルの例を紹介する。

2.1 モジュール延焼モデル

第3図に示すように、複数のセルが収納されたバッテリーモジュールモデルを作成する。ケースの材質はアルミニウムを想定する。また、中央部の1つのセルに側面から釘を刺す事で、短絡発熱を与え、釘を起点にした延焼を再現する。

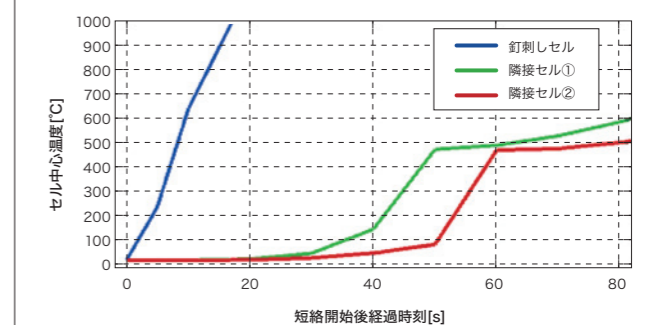
第3図 延焼シミュレーションの概念図



2.2 熱分解反応モデル

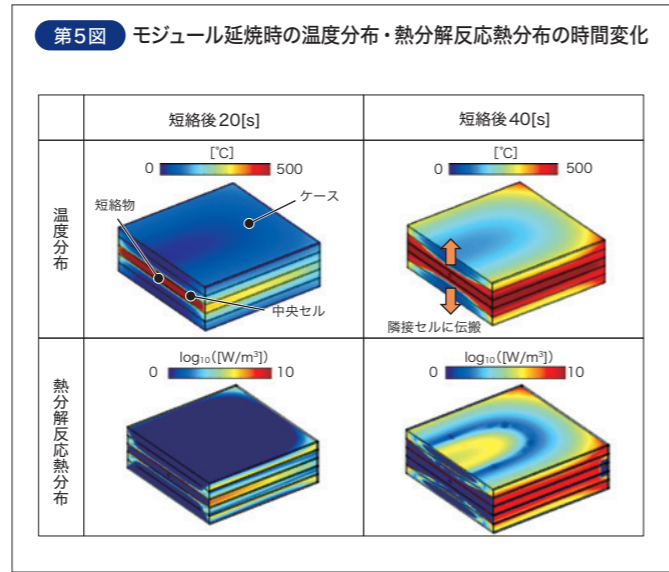
材料の熱分解による発熱反応を考慮する。多くの電池構成材料は高温にさらされると発熱を伴いながら材料分解を起こし、熱暴走の一要因となる。正極材やセパレータ、負極材の試料を示差走査熱量測定(Differential Scanning Calorimeter、以下DSCという)によって得られた発熱データに基づき、発熱反応の潜熱や反応速度パラメータをフィッティングしてモデルに組み込む。発熱特性は、電極材料はもちろん、充電状態によっても変化する。熱分解反応の発熱速度はアレニウス型の反応速度式を仮定する。

第4図 モジュール延焼時のセル中心温度時間変化



2.3 計算例

セルの大きさは100mm×100mm×t6mm、セルケースはt1mmとし、中央のセルに対しφ3mmの釘が20mm貫入することを想定した延焼シミュレーションを行った。モジュール延焼時のセル中心温度時間変化を第4図に示す。釘刺しセルは釘貫通直後に温度上昇するが、隣接セル①では開始50[s]、隣接セル②では60[s]で急激な温度上昇が確認できる(第4図枠線)。これは熱暴走の伝搬を表していると考えられる。温度分布、熱分解反応熱分布の時間変化を第5図に示す。釘が貫通した中央セルを中心に高温領域が広がっている。また、開始後40[s]で特にケースから熱が伝搬していることが確認できる。これは、ケースの熱伝導性が高いためと考えられる。ただし、本モデルは固体の熱伝導のみを考慮しており、高温ガスの熱流動による伝搬を考慮していない。実際には、高温ガスの熱流動が大きく影響している可能性が考えられ、これらのモデル化が今後の課題となる。



A-3 断面SEMに基づく実構造短絡モデル

圧壊や釘刺しによって電極構造が大きく変形し、正極合剤と負極合剤が密着することで短絡が発生するものと考えられる。しかし、そのマイクロレベルでのメカニズムは不明な点も多く、合剤の変形・短絡挙動のサイズや粒度分布等の設計値が短絡挙動にどのように影響するか、予測が困難であった。ここでは、最近我がが開発した断面SEM像を用いた充放電シミュレーションモデル(疑似3次元モデル)*4)を用いて、マイクロな短絡挙動の評価事例を紹介する。

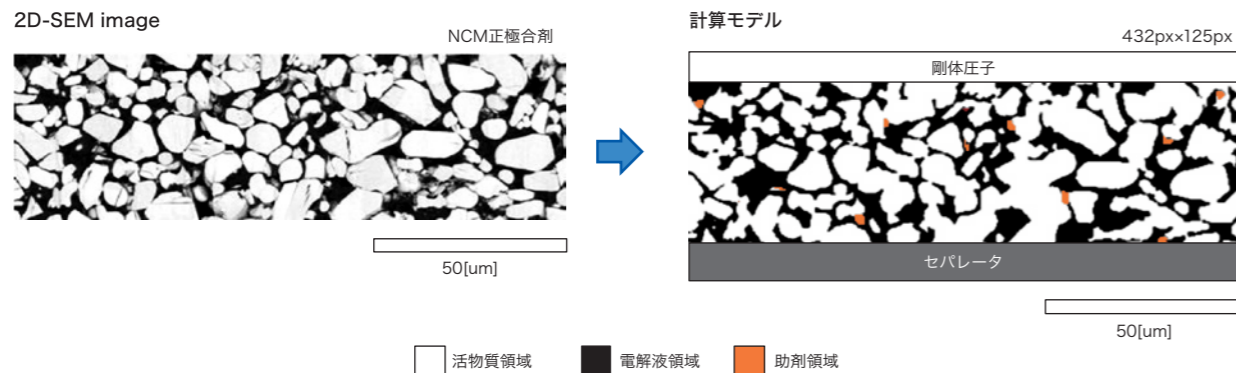
3.1 モデル概要

正極合剤(NCM(LiNiCoMnO₂):アセチレンブラック:P=92:3:5wt%、密度3.6g/cm³)の断面SEM像のグレーレベル

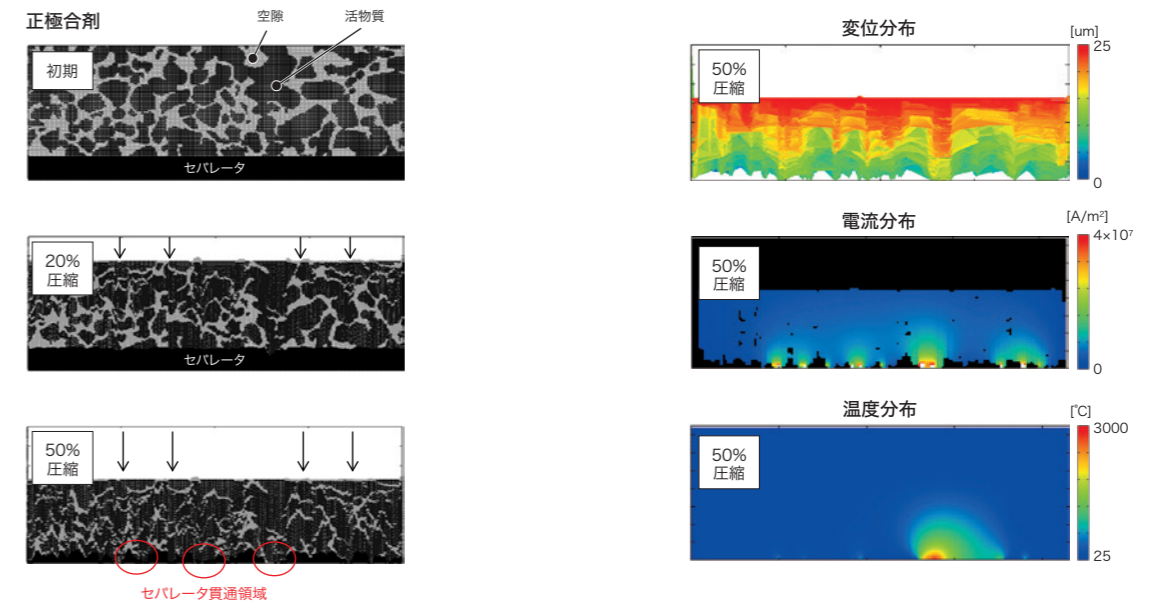
の違いから、活物質、空隙、バインダ・助剤それぞれの領域を同定した。次に、画像のピクセル間隔と同等の格子状メッシュを作成し、応力・変形、電流・発熱、温度シミュレーションを実施した。なお、計算モデルは疑似3次元モデル*4)をベースとし、球形活物質を仮定して画像奥行き方向への電子伝導を考慮した。

第6図にモデル概要を示す。正極合剤層の下側にセパレータ層、上辺には剛体圧子をそれぞれ設置した。釘刺しや圧壊による短絡現象を想定し、剛体圧子が下側(負極側)へ25mm/sの速さで移動するとした。なお、ここでは負極はあらわにモデル化せず、画像下側に存在するものとした。活物質、バインダ・助剤、電解液の熱物性および機械物性は典型値*4)を使用し、温度依存性は考慮していない。

第6図 断面SEM像に基づく電極圧縮・短絡モデル概要



第7図 各圧縮状態における正極合剤形状(左側)、50%圧縮状態における変位分布、電流分布、および温度分布(右側)



3.2 計算結果例

第7図(左)は初期、20%圧縮、および50%圧縮した場合の正極合剤形状の計算例である。圧縮率が高くなるにつれて空隙領域が減少し、合剤50%圧縮時(1ms後)にはセパレータ領域を貫通する活物質が見られた。

合剤50%圧縮形状における変位分布、電流分布、および温度分布を第7図(右)に示す。負極(画像下端)と接触する活物質領

域において高い短絡電流が発生していることが分かる。また、短絡電流に伴うジュール発熱により、局所的に高温領域が発生している。この結果は、短絡発生直後において、局所的に活物質等の融点を超える高温領域が発生する可能性を示唆している。このような実形状に基づくマイクロ短絡シミュレーションによって、活物質径や形状、空隙率等による短絡挙動の違いを評価できるものと考えられる。

釘刺し試験での釘の貫入過程や釘刺し位置を考慮した釘刺し短絡モデル、複数電池の熱暴走の連鎖を想定したモジュール延焼モデル、断面SEMに基づくマイクロ実構造短絡モデルを例として、CAEによる電池安全性評価の例を紹介した。これら先端CAE技術を安全性試験の実測データと合わせて活用することで、お客様の研究・技術開発の課題に対して、より広範囲かつ高度に支援できるものとする。

参考文献 *1) 山上、高岸、岡部:R&D神戸製鋼技報 Vo.66(2017), No.2 p.120.
 *2) W.Zhao, A Dissertation in Mechanical Engineering, (2014).
 *3) H.Maleki, et al., Journal of Power Sources, 191, (2009), 568-574.
 *4) 高岸ほか、第56回電池討論会予稿集, p.53(2015年).