

論文・解説

39

## 車載用リチウムイオン電池の開発 ～電池の異常時発熱挙動シミュレーション～

### Development of Automobile Lithium-Ion Battery Simulation of Heat Generation Behavior during Abnormal Conditions of Lithium-Ion Battery

花岡 輝彦<sup>\*1</sup> 樋口 宗隆<sup>\*2</sup> 梶本 貴紀<sup>\*3</sup>  
Teruhiko Hanaoka Munetaka Higuchi Takanori Kajimoto  
池田 卓<sup>\*4</sup> 藤田 弘輝<sup>\*5</sup>  
Suguru Ikeda Hiroki Fujita

#### 要 約

近年、電気自動車に搭載されるリチウムイオン電池は高エネルギー密度化、高出力密度化が進んでおり、それに伴い異常時の電池の発火リスクが高まるなどの安全性低下が懸念されている。特に  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$  等のニッケル比率の高い層状岩塩型の活物質を正極に用いた電池セルは、エネルギー密度が高い一方で、内部短絡などの異常発生時において発熱量が大きいため安全性が低下することが報告されており、これら材料を含む車載用電池パックの安全性の確保が課題となっている。この課題に対して、電池の安全性をシミュレーションモデルで検証することで開発の手戻り削減などの効率化が期待できる。そこで本研究では活物質の組成の違いがセル異常時の発熱量に及ぼす影響を明らかにし、異常時の電池セル及びモジュールの温度挙動を素早く計算できる1次元シミュレーション技術確立した。また、モジュールの安全性の向上を目的に、構築したモデルを用いてモジュール部材の材質変更による温度上昇抑制の効果検証を実施した。本稿ではその取り組みについて報告する。

#### Abstract

In recent years, in lithium-ion batteries mounted on electric vehicles, energy density and power density have increased, and there is a concern that safety of the batteries has deteriorated, such as an increase in the risk of battery ignition in the event of an abnormality. In particular, it is reported that the battery cell that uses the layered rock salt-type active materials with a high nickel ratio such as  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$  for the positive electrode generates a large amount of heat when an abnormality such as an internal short circuit occurs, which lowers safety, while having high energy density. Ensuring the safety of in-vehicle batteries containing these materials has become an issue. To solve this issue, it is required that we verify the safety of the battery with the simulation model and perform safety design, realizing improvements in efficiency such as reduction of rework in the development. Therefore, in this study, we clarify the effects of the difference in the composition of the active materials on the calorific value at the time of cell abnormality, and construct a one-dimensional simulation technology that can quickly calculate the temperature behavior of the battery cell/module at the time of abnormality. In addition, for improvements of the safety of the module, we verify the effects of suppressing a rise of the temperature by changing the material of the module parts using the constructed model.

**Key words** : EV and HV systems, Battery technology, Lithium ion battery, Battery safety, Heat and temperature management, Simulation/Modeling

\*1～5 技術研究所  
Technical Research Center

## 1. はじめに

マツダは、2017年に、2030年を見据えた技術開発の長期ビジョン「サステイナブル“Zoom-Zoom”宣言2030」を公表し、車のもつ魅力である「走る歓び」によって、「地球」「社会」「人」のそれぞれの課題解決を目指している。CO<sub>2</sub>排出量低減に向けて、電気駆動車の燃費、電力消費率を向上させるためには、車両に搭載される電池を高エネルギー密度化、高出力密度化することが有効である。一方で近年、電気駆動車に搭載されるリチウムイオン電池の高エネルギー密度化、高出力密度化に伴い、異常時の電池の発火リスクが高まるなどの安全性低下が懸念されている。特にLiNi<sub>0.8</sub>Mn<sub>0.1</sub>Co<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>等のニッケル比率の高い層状岩塩型の活物質を正極に用いた電池は、エネルギー密度が高いが、内部短絡などの異常発生時において発熱量が大きいため安全性が低下することが報告されており<sup>(1)</sup>、これら材料を含む車載用電池パックの安全性の確保が課題となっている。車載用電池パックは、電池の最小単位であるセルが複数個にわたって直並列接続されたモジュールと充放電制御システムから構成されており、異常時において、セル1個の熱暴走を起点に隣接セルに熱連鎖が生じると、複数セルが燃焼し、車両火災に発展する可能性がある。従って車載用電池パックの安全性を確保するには、セル間の熱連鎖の抑制が重要である。昨今の法規要件としても、中国において、熱連鎖試験項目を含む車載用電池パックの安全性基準GB-38031-2020<sup>(2)</sup>が21年1月より施行されている。このような安全性確保の課題に対して、モデルシミュレーションを活用し、リアルワールドの多様なシーンを想定した電池の安全性を検証して机上設計を行うことで、開発の手戻り削減などの効率化が期待できる<sup>(3)</sup>。くわえて、その実現には材料～セル/モジュール/パックのマルチスケールで安全性を予測する技術と、多様なシーンを短時間で網羅的に検証できるよう計算を高速化する技術が必要である。そこでマツダでは上記技術開発に取り組んでおり、本稿ではその取り組みの成果として、活物質の組成の違いがセル異常時の発熱量に及ぼす影響を明らかにし、異常時の電池の温度挙動を素早く計算できる1次元シミュレーション技術を構築した事例を紹介する。

## 2. シミュレーション手法・実験方法

### 2.1 セル熱暴走シミュレーションモデル

Fig. 1に今回構築したセル熱暴走シミュレーションモデルの概略図を表す。セルの内部短絡抵抗を入力情報として、セル内部で発生するジュール熱、材料熱分解反応熱と、セル内部から表面へ固体伝熱を計算することで最終的にセル各部温度を出力するモデルである。

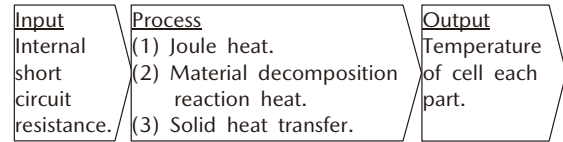


Fig. 1 Schematic Diagram of the Simulation Model

#### ① ジュール熱の計算モデル

ジュール熱は式(1)のオームの法則、式(2)のジュールの法則を用いて計算している。

$$I = V \div R \tag{1}$$

$$Q_j = I^2 \times R \tag{2}$$

ここに、V:セル電圧 [V]

I:短絡電流 [A]

R:内部短絡抵抗 [Ω]

Q<sub>j</sub>:ジュール熱 [W]

#### ② 材料熱分解反応熱の計算モデル

材料熱分解反応熱は式(3)、式(4)の反応速度式で計算している。

$$\frac{da}{dt} = (1-a)Ae^{-\frac{E}{RT}} \tag{3}$$

$$Q_m = Mk \frac{da}{dt} \tag{4}$$

ここに、a:反応物の比率 [-]

t:時間 [s]

A:頻度因子 [1/s]

E:活性化エネルギー [J/mol]

R:気体定数 [J/mol/K]

T:温度 [K]

Q<sub>m</sub>:材料熱分解反応熱 [W]

M:電極合材重量 [kg]

k:単位重量当たりの発熱量 [J/kg]

今回、電極合材中の活物質種の違いによる反応熱の変化を考慮できるように、活物質固有の方程式パラメーター(A, E)を導出することを目的に、電極合材の熱安定性評価実験を実施した。具体的には、正極合材の活物質として、LiNi<sub>x/10</sub>Mn<sub>y/10</sub>Co<sub>z/10</sub>O<sub>2</sub> (NMCxyz, x + y + z = 10)の組成違い、負極合材の活物質としてハードカーボン、グラファイトを対象に、各活物質種が異常時の発熱量に及ぼす影響を評価するための実験を行った。実験方法としては、Table 1に示す試作セルを作製し、セルの充電状態を調整後、グローブボックス内にてセルを解体して、セルから取り出した正極合材、負極合材それぞれの示差走査熱量(Differential scanning calorimetry, DSC)測定を実施した。

Table 1 Specification of Test Cells

Cell No.	A	B	C	D
Cathode	NMC532	NMC532	NMC622	NMC811
Anode	Hard carbon	Graphite	Graphite	Graphite
Separator	Polyolefin			
Electrolyte	Carbonate			

③ 固体伝熱の計算モデル

固体伝熱の計算は、熱伝導を式(5)のフーリエの法則、熱伝達を式(6)のニュートンの冷却則で計算している。今回、固体伝熱の計算実行モデルとして3次元、0次元、1次元の3種類のモデルをそれぞれ構築した。

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \nabla^2 T + Q \tag{5}$$

$$q = hS(T_{amb} - T) \tag{6}$$

- ここに、 $\rho$  : 密度 [kg/m<sup>3</sup>]
- $C_p$  : 比熱 [J/kg/K]
- $\lambda$  : 熱伝導度 [W/m/K]
- $Q$  : 内部発熱 [W/m<sup>3</sup>]
- $q$  : 伝熱量 [W]
- $h$  : 熱伝達率 [W/m<sup>2</sup>/K]
- $S$  : 表面積 [m<sup>2</sup>]
- $T_{amb}$  : 環境温度 [K]
- $T$  : 温度 [K]

a. 固体伝熱の3次元モデル

実物のセルの形状に基づいてモデルジオメトリを作成するとともに3次元にメッシュ分割し、有限要素法を用いて熱伝導、熱伝達を計算する3次元モデルを構築した (Fig. 2)。

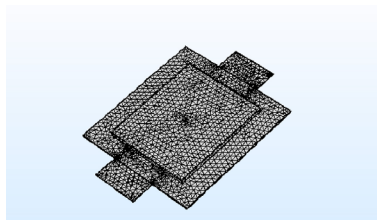


Fig. 2 Geometry of 3D Simulation Model

b. 固体伝熱の0次元モデル

セルの各部材を単一ブロックで模擬してブロック間の伝熱を計算するモデルを構築した (Fig. 3)。

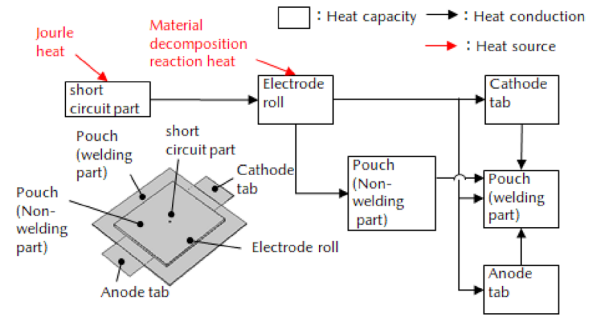


Fig. 3 Image of 0D Simulation Model

c. 固体伝熱の1次元モデル

③ b. に示すような0次元モデルは、③ a. に示す3次元モデルに比べ、一般的に計算所要時間が短いというメリットはあるが、計算精度は劣るというデメリットがある。そこで今回、計算時間の短縮と計算精度の向上の両立を目的に1次元モデルを構築した。具体的には0次元のモデルをベースに、熱源である電極体と、その他部材との熱伝導をより精密に計算できるように、電極体を3分割のブロックで表すことで伝熱挙動を1次元的に計算するモデルを構築した (Fig. 4)。

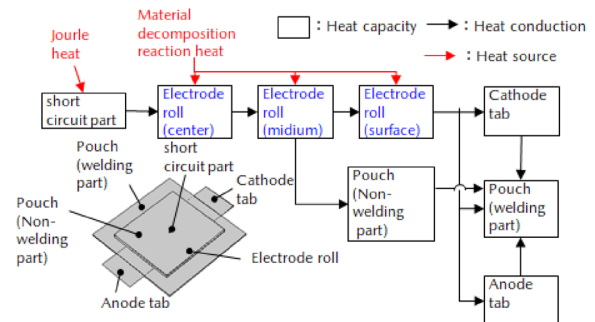


Fig. 4 Image of 1D Simulation Model

2.2 セル釘刺し内部短絡シミュレーション

構築したシミュレーションモデルを用いて、Table 2 に示す仕様のパウチ型セルを対象に釘刺し内部短絡シミュレーションを実施した。釘刺しの条件を Table 3 に示す。今回、計算機には4コア4スレッド、定格クロック3.4 GHz、メモリー32GBのマシンを使用し、固体伝熱モデルが3次元、0次元、1次元モデルそれぞれの場合でシミュレーションを行って各モデルの精度と計算所要時間を比較した。また、シミュレーション結果の妥当性確認を行うために、同様の仕様のセル、条件にて実機の釘刺し試験を実施した。

Table 2 Specification of Cells

Cell No.	A	B
Type	Pouch	
Size [mm]	200×195	
Capacity [Ah]	20	
Cathode	NMC532	
Anode	Hard carbon	Graphite
Separator	Polyolefin	
Electrolyte	Carbonate	

Table 3 Nail Penetration Test Conditions

Nail position	Center of cell surface
Nail specifications	SUS, $\phi$ 3, Length 65mm
Nail depth	1/2 of cell thickness
Cell voltage before test	4.2V
Cell temperature before test	25°C
Test environment	atmosphere

2.3 モジュール内の熱連鎖シミュレーション

今回開発した1次元の固体伝熱モデルをモジュールスケールに拡張し、セルを3並列接続したモジュール (Fig. 5) を想定して、最端セルのみを釘刺した場合の熱連鎖シミュレーションを実施した。モジュール内のセルは Table 2 の No.B を想定した場合と、同セルの正極活物質を NMC622, NMC811 に変更した場合とでシミュレーションを実施し、正極活物質種の違いによる熱連鎖挙動の違いを検証した。更に、モジュールの安全性向上を目的にセル間の伝熱への寄与が大きいと想定されるセル間セパレーターの材質を変更した際の熱連鎖挙動の変化を検証した。

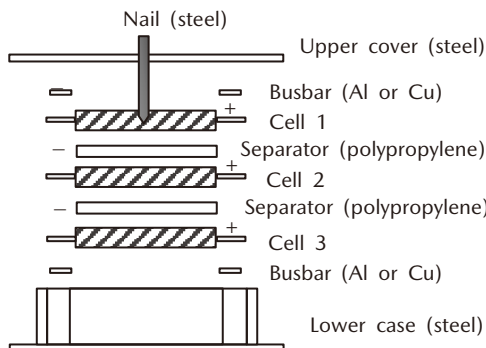


Fig. 5 Image of the Module Thermal Propagation Test

3. 実験結果・シミュレーション結果

3.1 電極材の熱安定性評価実験結果

今回計測した電極材の DSC 測定結果として各活物質

における発熱スペクトルと各発熱ピーク温度、単位重量当たりの発熱量の積算値を Fig. 6 に示す。正極材の結果について、活物質が NMC532, NMC622, NMC811 の場合を比較すると、Ni 比率が高まるにつれ、より低温で反応の発熱ピークを迎えることに加え、単位重量当たりの発熱量の積算値が大きくなることから、熱安定性が低下する傾向にある。特に NMC532 に対し、NMC811 の発熱量は 33% 増加することが明らかとなった。負極材の結果について、活物質がハードカーボンとグラファイトの場合で比較すると、単位重量当たりの発熱量の積算値はハードカーボンの方が約 2.6 倍大きい一方で、発熱ピーク温度はグラファイトの方が低いということが明らかとなった。

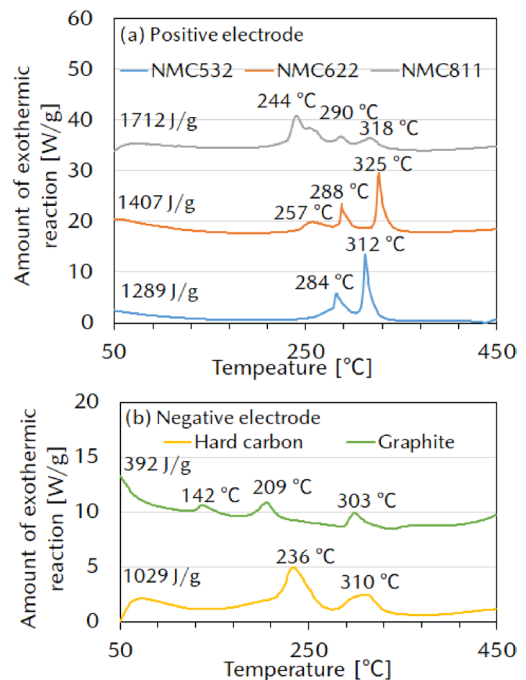


Fig. 6 Results of DSC Measurement (a) Positive Electrode Active Materials (b) Negative Electrode Active Materials

3.2 セル釘刺し内部短絡シミュレーション結果

今回開発したセル熱暴走シミュレーションモデルを用いて、セル釘刺し時の熱暴走挙動のシミュレーション結果の妥当性を確認した。Fig. 7 にセル A とセル B を対象に、固体伝熱モデルが 3 次元、0 次元、1 次元それぞれの場合でシミュレーションを実施して得られたセル表面平均温度の時間変化と、実機試験から得られた同時間変化の比較図を示す。また、Table 4 に各固体伝熱モデルのシミュレーション予実差と、シミュレーション所要時間を示す。

各固体伝熱モデルを用いた場合のシミュレーション結果をそれぞれ確認すると、まず 3 次元モデルでは実機試験結果との予実差が 1.7% と非常に小さく高精度な計算が可能一方で、計算所要時間は 540s かかるという結

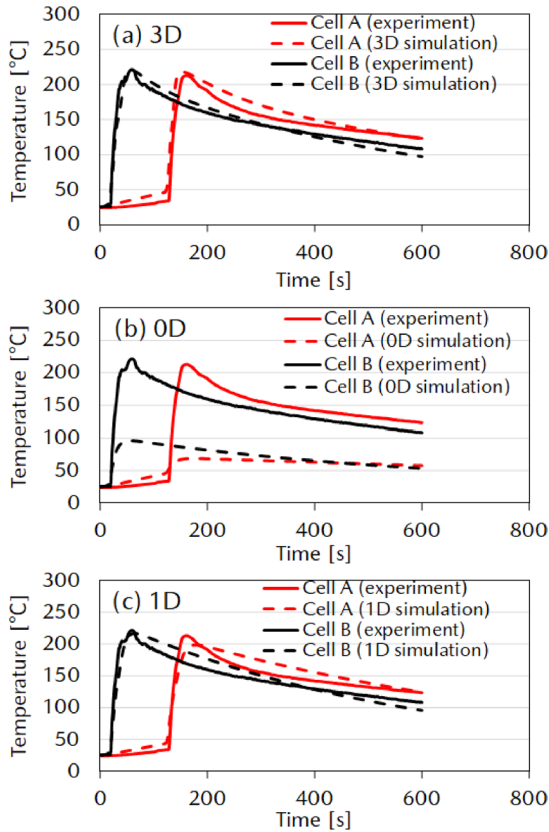


Fig. 7 Simulation Results of Cell Nail Penetration (a) 3D Simulation (b) 0D Simulation (c) 1D Simulation

Table 4 Simulation Difference and Time of Cell Nail Penetration

Thermal Conduction model	Difference [%]	Simulation time [s]
3D model	1.7	540
0D model	56	10
1D model	5.5	10

果であった。次に0次元モデルでは、計算所要時間が僅か10sと計算が高速である一方、予実差は56%と大きく精度は低い結果であった。これに対し1次元モデルでは、計算所要時間は0次元モデルと同様の10sと高速で、なおかつ予実差が5.5%と精度の高い計算結果が得られた。また1次元モデルは、負極活物質種が異なるセルA、セルBいずれにおいても実機試験結果に近い温度変化を予測できており、電極活物質が異なる条件においても対応可能なモデルであることが確認できた。1次元モデルで高速かつ高精度な計算が可能となったのは、電極体を必要最小限に分割したことで、釘からセルへのジュール熱の熱伝導の計算を、計算負荷を高めることなく精密に実行できるようになったためであると考えられる。

### 3.3 モジュール内の熱連鎖シミュレーション結果

#### ① 正極活物質種の違いによる熱連鎖挙動変化の解析

Fig. 8 にモジュール内セルの正極活物質が NMC532, NMC622, NMC811 それぞれの場合におけるモジュール熱連鎖シミュレーションの結果より得られた各セルの表面温度の時間変化を示す。正極活物質が NMC532, NMC622 の場合は釘刺しセルであるセル 1 は熱暴走を起こし 230°C程度まで温度上昇しているものの、隣接するセル 2 の温度上昇は 140°C程度で留まっており、更に隣のセル 3 においては 50°C程度の温度上昇に留まっている。一方で正極活物質が NMC811 の場合は、セル 1 の温度上昇が 250°Cに高まっており、更に隣接するセル 2 においてもセル 1 釘刺し後の 730s の時点で 250°C近くまで温度が上昇しており、明確な熱連鎖挙動が見られる。これは Fig. 6 の DSC 測定結果にて、NMC532, NMC622 に比べ、NMC811 は発熱量が大きいことによるもので、NMC811 の場合、セル 1 で発生した熱がセル 2 に伝わる量も大きくなり、セル 2 においても正極、負極の材料熱分解反応の開始温度以上となり熱暴走が発生する。

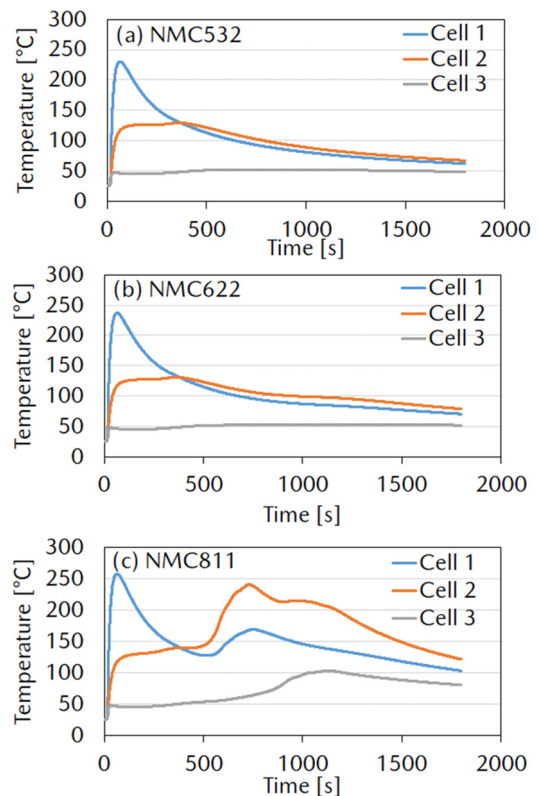


Fig. 8 Simulation Results of Module Thermal Propagation (a) NMC532 Cell (b) NMC622 Cell (c) NMC811 Cell

#### ② NMC811 使用時のモジュール安全構造の検討

今回想定したモジュールにおいて、セルの正極活物質に NMC811 を用いた場合、セル 1 釘刺しから 730s 後に隣接するセル 2 で熱暴走が生じてしまうというシミュ

レーション結果を受けて、同モジュールの安全性向上の検討と、シミュレーションモデルによる効果検証を実施した。具体的な検討策として、セル1とセル2の間に設置するセパレーターの材料をポリプロピレンから断熱性に優れたエアロシリカゲルに変更した場合の安全性への効果を検証した。本検証結果として、セパレーター材料がそれぞれポリプロピレン、シリカエアロゲルの場合における隣接セル2の温度の時間変化を Fig. 9 に示す。それぞれの結果を比較すると、セパレーターがポリプロピレンの場合のセル2の温度がピークに達する時間が730sであるのに対し、シリカエアロゲルの場合は830sにピーク温度を迎えており、本材料の変更により熱連鎖の発生の100s遅延が期待できる結果が得られた。

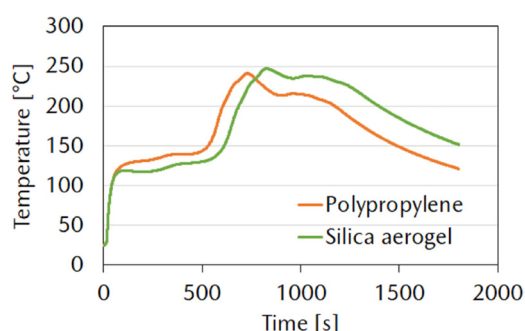


Fig. 9 Simulation Results of Module Thermal Propagation when the Material of the Separator is Changed

#### 4. おわりに

今回、電極体を必要最小限に分割することで、セル内部短絡時の熱暴走挙動を高速で予測できる1次元シミュレーション技術を開発した。また、セル内部の正極、負極の発熱挙動を定量的に計測し、モデルパラメーターを導出することで、活物質の種類がセル熱暴走時の挙動に与える影響を予測できる技術も構築した。構築した1次元シミュレーションモデルはモジュールスケールに拡張することで、モジュールの熱連鎖挙動を予測するとともに、安全性向上に向けた検討の効果検証に活用可能である。

#### 参考文献

- (1) J. Kasnatscheew et al.: Do Increased Ni Contents in LiNixMnyCozO2 (NMC) Electrodes Decrease Structural and Thermal Stability of Li Ion Batteries? A Thorough Look by Consideration of the Li+ Extraction Ratio, ACS Appl. Energy Mater., Vol.2, No.11, p.7733 (2019)
- (2) 中華人民共和国政府: Electric vehicles traction battery safety requirements, p.24 (2020)
- (3) D. Ren et al.: Model-based thermal runaway

prediction of lithium-ion batteries from kinetics analysis of cell components, Applied Energy, Vol.228, p.633 (2018)

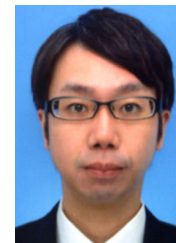
#### ■ 著 者 ■



花岡 輝彦



樋口 宗隆



梶本 貴紀



池田 卓



藤田 弘輝