

令和 4 年 6 月 23 日現在

機関番号：10101

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2020～2021

課題番号：20K22377

研究課題名(和文) Clarification and model development for the flame extinction mechanism of battery electrolytes using a wick combustion method

研究課題名(英文) Clarification and model development for the flame extinction mechanism of battery electrolytes using a wick combustion method

研究代表者

GUO FENG (GUO, FENG)

北海道大学・工学研究院・学術研究員

研究者番号：40886206

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 1,100,000円

研究成果の概要(和文)：リチウムイオン電池に使用されている電解質溶剤は、電池火災の主燃料となる。しかし、このような混合液燃料の燃焼性はよく分かっていない。液体燃料、特に電解質溶媒の燃焼性、消火限界を評価するために、Wick-LOC法を開発しました。得られた主な成果を列記する：(1)有機溶媒およびその混合物の限界酸素濃度を定量的に測定しました。(2)火災モードの違いにより、灯芯火災の消炎メカニズム(blow-off または quenching)を区別しました。(3)消炎の前兆として、限界付近の火災振動を検討しました。(4)灯芯火災の数値モデルを構築し、実験と良い一致を示した。また、灯芯火災の吹き消しの詳細が解明されました。

研究成果の学術的意義や社会的意義

この研究では、燃焼の基礎とLIB電解質の安全性を結びつけることを目指します。ISO規格の限界酸素指数を灯芯燃焼装置に適用することで、液体燃料の消火限界を定量化することができる。燃焼科学の分野では、消炎の観点から液体燃料の難燃メカニズムの基礎に貢献することができます。電池業界では、wick-LOC法が存在することで定量的な燃焼性評価が可能となり、より安全な電解質設計やLIBの火災抑制に有用な参考となる。

研究成果の概要(英文)：Electrolyte solvents used in Li-ion batteries contribute to the main fuel of the battery fire; however, the flammability of such mixed liquid fuel is not well understood. A wick combustion system combining with the Limiting Oxygen Concentration method (wick-LOC method) has been developed to evaluate the flammability and extinction limit of liquid fuels, especially for electrolyte solvents. In the recent funded years, following achievements are made: (1) The LOC of organic solvents and their mixture are determined and compared quantitatively. (2) The flame extinction mechanisms (blow-off or quenching) on the wick burner have been distinguished for different flame modes. (3) The near-limit flame oscillation has been investigated as the precursor of the flame extinction. (4) The numerical model of wick flame was established and showed a good agreement of experiments. In addition, more details of the wick flame blowoff were clarified via CFD simulation.

研究分野：熱工学 / 燃焼工学

キーワード：電解液溶媒 灯芯燃焼 消炎限界 数値シミュレーション 火災安全

1. 研究開始当初の背景

近年、リチウムイオン電池 (LIB) に関連した重大な火災・爆発事故が報告されており、LIB 業界では火災安全の問題が重要視されている。市販の LIB 電解液に使用されている有機溶剤は、揮発性が高く燃えやすいため、火災の危険性が大きいとされている [1]。有機リン化合物 (OPC) を難燃剤として電解液に添加することは、LIB の火災安全性を向上させる有効な手段である。しかし、OPC 添加により電池寿命や容量が弱くなるため [2]、定量的な燃焼性評価により火災安全性と電池性能の調和が期待できる。

現在の液体燃料の燃焼性試験 (引火点、自己消火時間など [3]) は、温度や燃料消費率で定性的に評価するのみである。限界酸素濃度 (LOC) は、火災四面体における酸素の役割を考えるための定量的な指標となり、ISO 4589-2 で規定されている固体材料の消炎限界における酸素指数試験のようなものである。LOC 法を灯芯バーナーと組み合わせて適用することで、液体電解質の燃焼性を簡単に定量化することができる [4]。灯芯の構成では、電解液中の成分の変動が消炎メカニズム (化学的要因、流体力学的要因、熱的要因) に影響を与え、LOC の結果に影響を与える可能性がある。しかし、電解質成分と支配的な消炎メカニズムの関係については、まだ明らかになっていない。

2. 研究の目的

この研究課題は、新しい液体燃料の燃焼性を科学的かつ確実に評価するために、wick-LOC 法を最適化することを目的としている。電解質の組成が消炎メカニズムの違いにどのように寄与しているかを明らかにするために、単一成分溶媒から多成分溶媒への段階的な検討を行った。実験および数値解析により、限界付近の灯芯火炎の挙動を明らかにすることで、特定の電解質配合における支配的な消炎機構を識別することができる。この結果は、電解液の配合設計や LIB 火災の抑制に貢献することが期待される。

3. 研究の方法

この研究課題の達成のために、実験、化学反応計算、計算流体力学 (CFD) シミュレーションの 3 つの主要な手法を用いました。

- (1) 実験では、図 1 に示すような wick-LOC 装置を使用し、開発を進めてきた。溶媒の LOC を測定し、限界付近の火炎挙動を調べ、灯芯の表面温度を測定して CFD モデリングに利用することができる。
- (2) 化学反応計算は、利用可能な燃料と OPC の燃焼反応機構を用いて実施した。化学的な観点から消滅のメカニズムを議論するために、化学的な研究を行いました。
- (3) 図 2 に示すように、Wick-LOC 装置の 2 次元数値モデルが構築されている。この CFD モデルの最適化と検証を行った後、今後の応用と予測に向けて、消炎過程 (吹き消し) をより詳細に検討した。

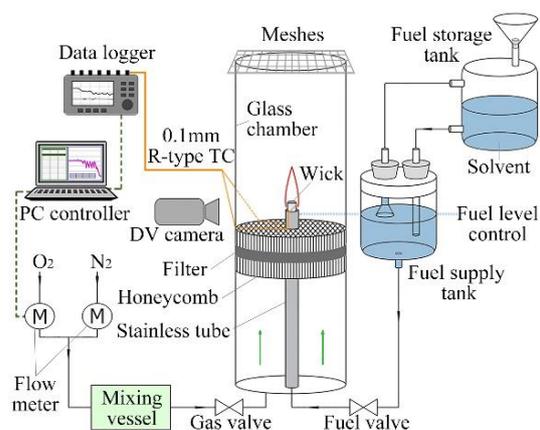


図 1 Wick-LOC 実験装置の概略図。

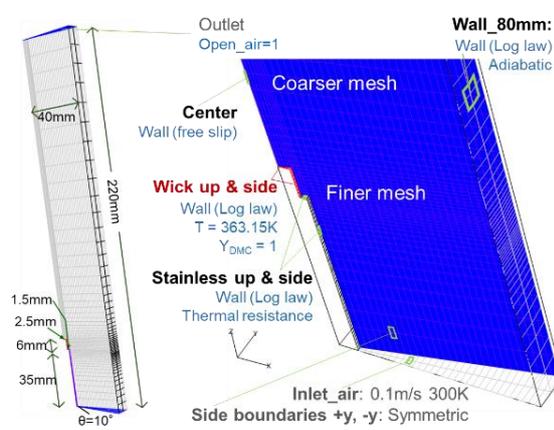


図 2 Wick-LOC 法の 2 次元数値モデルの概念図。

4. 研究成果

- (1) Wick-LOC 法を用いて、有機溶媒とその混合物の LOC を定量的に測定し、比較しました。引火点のような他の火災特性とは異なり、wick-LOC の値は、燃焼における溶媒の反応性を明らかにするものである。図 3(a)は、wick-LOC と引火点の相関を示したものである。例えば、テトラグライム (TEGDME) は揮発性が低く、LIB 産業でより安全な溶剤とされているが、その低い LOC は高い可燃性を示していた。図 3(b), (c)は混合溶媒における wick-LOC の変化傾向を示している。炭酸エステルの二元混合物では LOC は線形に変化するが、炭酸エステル-エーテル混合物では LOC は二次関数的に変化する。

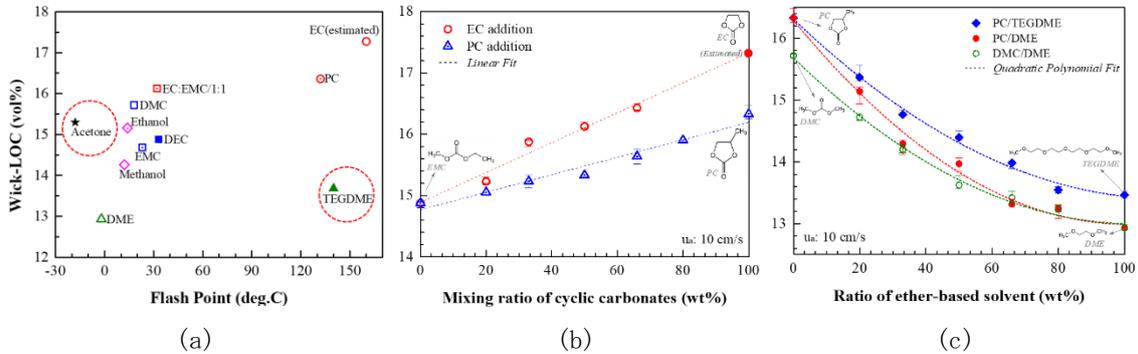


図 3 (a) 個々の溶媒, (b) 環状および直鎖状炭酸エステルの 2 元混合物, (c) 炭酸エステルとエーテル系溶媒の 2 元混合物の Wick-LOC の結果。

- (2) 灯芯での消炎メカニズム (吹き飛び消炎または冷却消炎) は、特に OPC 難燃剤を添加した場合の火炎形状別に区別されている。火炎形状については図 4 に一例を示したが、一般的には酸素濃度の高い条件では灯芯全体を包むような大きな火炎 (Full flame) が現れ、その後消炎近傍になると灯芯上端に形成される小さな火炎 (Wake flame) が現れる。消炎近傍で Wake flame が現れるのは、灯芯の後流において局所流速が遅くなる領域が形成され火炎の安定性が高くなるためと考えられる。ところが OPC を混入するとその混入量が一定値を超えたとき、Full flame の方が Wake flame より安定性が高くなる。図 5 は、DMC 火炎の Wake flame および Full flame のそれぞれの限界酸素濃度を OPC の混入量に対して示したものである。電解液への OPC の添加には 2 つの領域がある。最も安定した火炎形状では、OPC 添加量の増加とともに、領域が wake flame から full flame に切り替わる。それぞれ、吹き飛び消炎領域 (Regime I)、冷却消炎領域 (Regime II) と定義している。

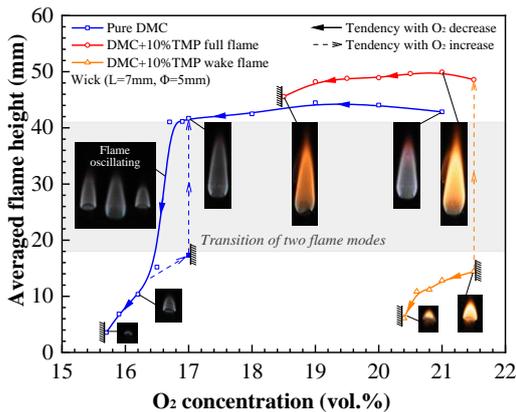


図 4 OPC の添加は、異なる形状の火炎の安定性に影響する

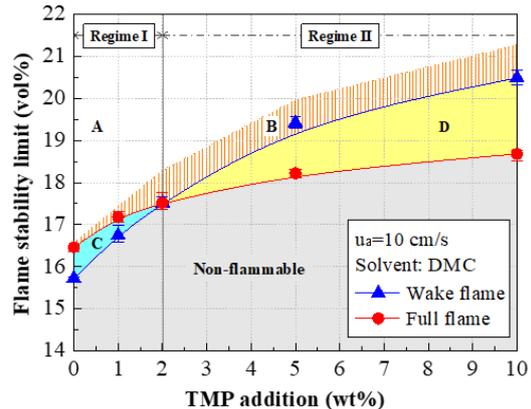


図 5 DMC ベース電解液の TMP 添加による燃焼性変化図。

- (3) 図 6 に示すように、消炎の前兆として限界付近の火炎振動を調査している。DMC に TMP を添加した場合、不安定な full flame では、周波数が線形に増加し、振幅が大きく減少して、side-to-wake の振動から side 振動への移行が見られ、wake 振動火炎では、両者とも増加傾向を示した。TMP 添加火炎振動の支配的なメカニズムを明らかにするために、DMC+TMP 混合火炎の層流燃焼速度を各限界振動火炎の酸素濃度において計算した。TMP 添加による火炎速度の低下は、OPC 添加灯芯火炎の浮力駆動機構が不十分であることを示している。その後、

特殊な熱電対配置を採用して灯芯表面温度を測定し、TMP 添加による熱拡散促進を検証した。その結果、TMP 添加火炎からの熱フィードバックが低い反応性を補い、消炎限界付近でより速い振動を与えることがわかった。

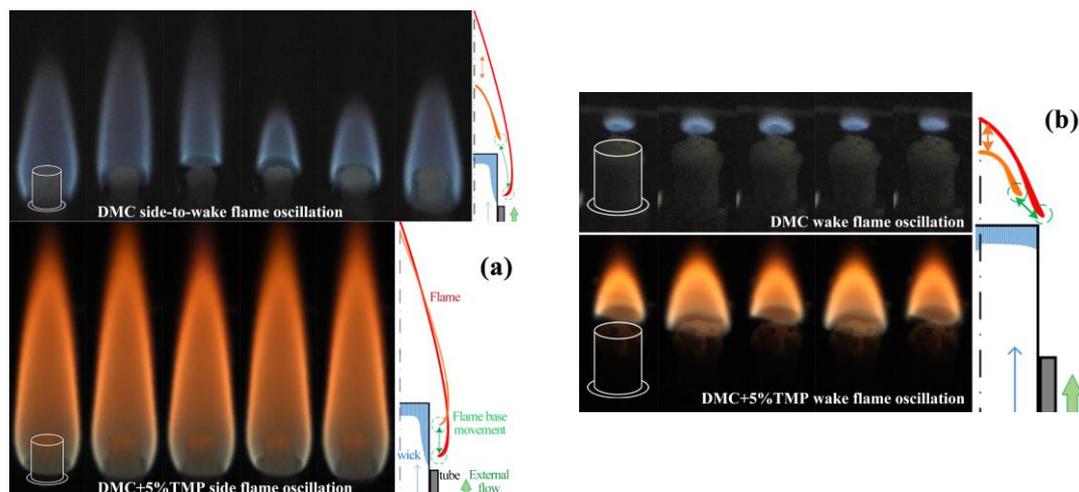


図 6 限界付近の芯材火炎振動の連続画像 (30fps) と概念図。(a) Full flame からの side-to-wake と side の振動, (b) wake 振動火炎。

- (4) 灯芯火炎の数値モデルを構築し、実験 LOC と良い一致を示しました。基準燃料(エタノール)を用いた予測火炎形状およびシミュレーション LOC を実験結果と比較した。図 7 に示すように、酸素の減少に対する火炎高さと火炎構造の反応を解析した。酸素濃度が安定限界まで減少すると、図 8 に示すように、火炎前縁の吹き飛びが観察された。灯芯火炎の吹き消しの挙動は、燃料希薄条件下での燃料の反応性に支配されている。酸素濃度を変えて、火炎前縁カーネルのスタンドオフ距離と局所流速を検討した。これは、吹き飛び消炎が起こるまで灯芯火炎前縁の局所流速が一定値であったことを暗示している。数値解析の結果は、燃焼分野の学術誌に投稿する予定です。

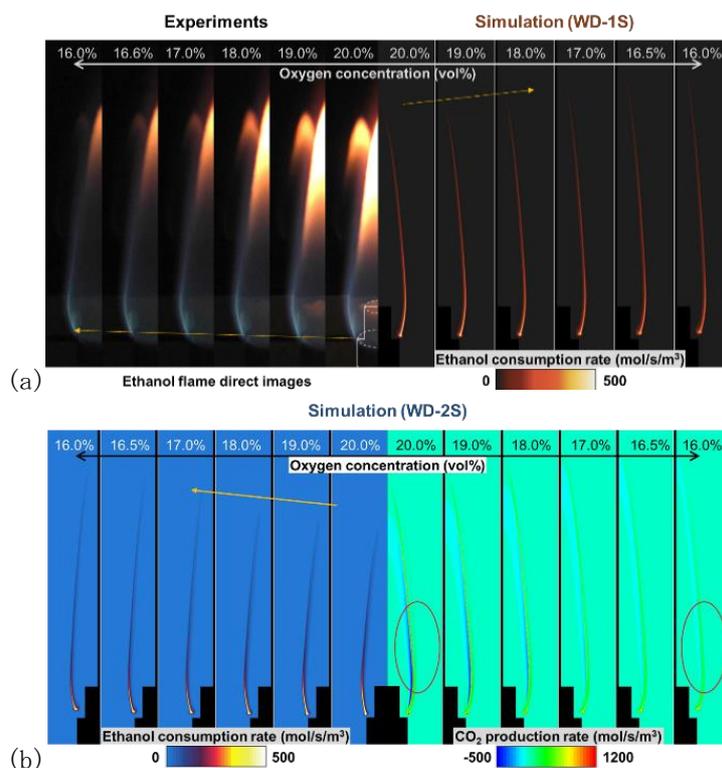


図 7 エタノールの酸素濃度低下時の火炎挙動。(a) 1 段階反応モデルによるシミュレーション (LOC=15.7%) と実験結果 (LOC=16±0.1%) の比較。(b) 2 段階反応モデルによるシミュレーション (LOC=15.98%)。

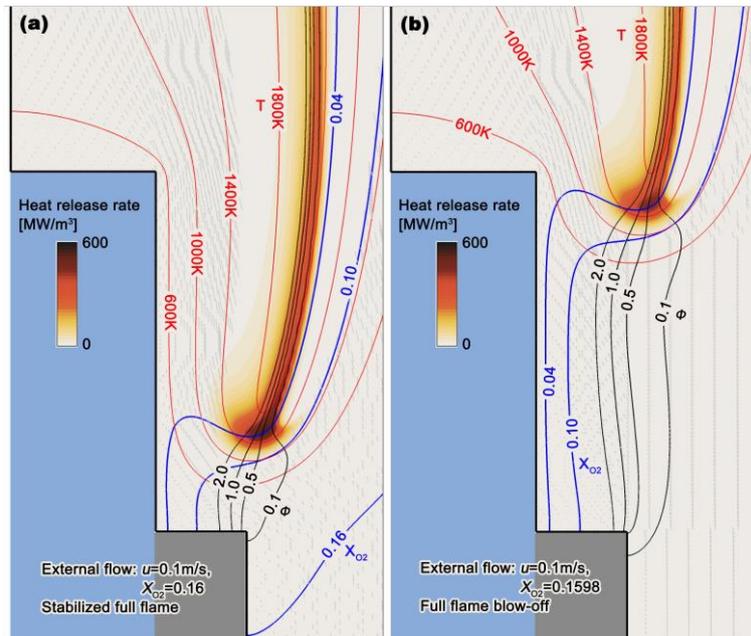


図 8 2 段階反応モデルを用いた吹き飛び消炎時の火炎構造解析。($O_2=16\%$ and 15.98%)。

<引用文献>

- [1] Wang, Q., Jiang, L., Yu, Y., & Sun, J. (2019). Progress of enhancing the safety of lithium ion battery from the electrolyte aspect. *Nano Energy*, 55, 93-114.
- [2] Shim, E. G., Nam, T. H., Kim, J. G., Kim, H. S., & Moon, S. I. (2007). Electrochemical performance of lithium-ion batteries with triphenylphosphate as a flame-retardant additive. *Journal of Power Sources*, 172(2), 919-924.
- [3] Hess, S., Wohlfahrt-Mehrens, M., & Wachtler, M. (2015). Flammability of Li-ion battery electrolytes: flash point and self-extinguishing time measurements. *Journal of The Electrochemical Society*, 162(2), A3084.
- [4] Guo, F., Hase, W., Ozaki, Y., Konno, Y., Inatsuki, M., Nishimura, K., ... & Fujita, O. (2019). Experimental study on flammability limits of electrolyte solvents in lithium-ion batteries using a wick combustion method. *Experimental thermal and fluid science*, 109, 109858.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Guo Feng, Ozaki Yu, Konno Yusuke, Hashimoto Nozomu, Fujita Osamu	4. 巻 38
2. 論文標題 Near-limit oscillatory behaviors on wick flames of dimethyl carbonate with trimethyl phosphate additions	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Proceedings of the Combustion Institute	6. 最初と最後の頁 4691-4698
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.proci.2020.06.281	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 藤田 修、郭 峰	4. 巻 63
2. 論文標題 Wick-LOC法による炭酸エステルの燃焼性評価	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 日本燃焼学会誌	6. 最初と最後の頁 294 ~ 301
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.20619/jcombsj.63.206_294	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Gao Yunji, Yang Xiaolong, Luo Yueyang, Guo Feng, Zhang Yuchun, Gong Liang	4. 巻 0
2. 論文標題 Upward flame spread and self induced buoyant blow off over two sided thin fabric at different inclination angles	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Fire and Materials	6. 最初と最後の頁 1-9
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/fam.3021	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 1件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Guo Feng, Ozaki Yu, Konno Yusuke, Hashimoto Nozomu, Fujita Osamu
2. 発表標題 Near-limit oscillatory behaviors on wick flames of dimethyl carbonate with trimethyl phosphate additions
3. 学会等名 The 38th International Symposium on Combustion (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Guo Feng、Aoyagi Ryo、Hashimoto Nozomu、Fujita Osamu
2. 発表標題 Numerical study of ethanol wick flame under decreased oxygen concentration employing simplified reaction mechanisms
3. 学会等名 第59回燃焼シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Guo Feng
2. 発表標題 Material ignition, extinction and combustion limit for LIB and Space fire safety
3. 学会等名 Invited Seminar at State Key Laboratory of Fire Science, USTC (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 青柳 遼、郭 峰、橋本 望、藤田 修
2. 発表標題 熱暴走状態のリチウムイオン電池破損の模擬を目的とした有機溶媒の着火に関する実験的研究
3. 学会等名 第59回燃焼シンポジウム
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>リチウムイオン電池の火災安全性と火災発生メカニズム http://isu-eng-hokudai.main.jp/project/li-ion-batteries/</p>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------