

# 市販リチウムイオン電池の 釘刺し試験法に関する考察(その5)

バッテリー技術部 磯部 武文  
EHS&S 研究センター上級研究員 兼 バッテリー技術部長 荒川 正泰

Keyword : リチウムイオン電池, 安全性規格, 安全性試験, 内部短絡, 熱暴走

## 1. はじめに

二次電池のさらなる普及を目指して、NEDO（独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構）が主導して産学官の総力を結集した二次電池の技術開発事業が推進されている。2009年に次世代自動車用の二次電池について「NEDO 次世代自動車用蓄電池技術開発ロードマップ2008」<sup>1)</sup>が策定され、2010年には自動車以外の用途も対象にした「NEDO 二次電池技術開発ロードマップ (Battery RM2010)」<sup>2)</sup>が策定された。近年、二次電池はノートパソコン、スマートフォンに代表されるような携帯電子機器用だけでなく、急速に普及している電気自動車 (EV) やプラグインハイブリッド自動車 (PHEV) などの自動車用二次電池や、東日本大震災を機に注目され始めた電力の平滑化やバックアップを目的とした定置用二次電池にも利用されている。このような状況の変化を受けて、昨年2013年には「NEDO 二次電池技術開発ロードマップ2013 (Battery RM2013)」<sup>3)</sup>が策定された。「NEDO 二次電池技術開発ロードマップ2013」では先に策定された2つのロードマップに改訂を加え、「自動車用二次電池ロードマップ」「定置用二次電池ロードマップ」「材料マップ」の3つに分類し、各ロードマップにおいて期待されている性能と課題が挙げられている。今後の二次電池の性能向上と普及を促す上で不可欠なロードマップであるが、求められる性能を実現するためにはエネルギー密度・出力密度、カレンダー寿命・サイクル寿命、生産コストの面で大幅な改善が求められ、さらには電池の安全性も担保しなければいけないためクリアすべき問題は多い。

リチウムイオン電池が市販されて以来、リチウムイオン電池に起因する事故は過去に数多く報告されてきた。最近でもノートパソコン用の電池パックの不具合により、電池パックが過熱してパソコン本体の一部が焼損する恐れがあると公表され、電池パックの交換が行われている<sup>4,5)</sup>。不具合の原因として、正式な発表ではないが、製造過程で金属が誤って混入し、ショートした可能性がある<sup>6)</sup>と報道されている。このような製造時の不具合に起因する事故を未然に防ぐため、日本工業規格 JIS

C8714「携帯電子機器用リチウムイオン蓄電池の単電池及び組電池安全性試験」には「強制内部短絡試験」という今回のような内部短絡状況を想定した試験の実施が盛り込まれているが、実際には事故を防ぎ切れなかった。

## 2. 内部短絡

これまで我々は、内部短絡状態に注目して試験を行い報告してきた<sup>7~10)</sup>。電池が関係した短絡状態は外部短絡と内部短絡の2つのケースが想定される。図1に外部短絡と内部短絡のイメージを示す。外部短絡とは電池外部で短絡が発生した際に、電池を含む閉回路に短絡電流が流れる状態である。たとえば、電池の正極端子・負極端子間に導電物（金属など）が触れてしまった場合である。外部短絡を防ぐ方法としては、電池パックなどに過大な電流で動作する過電流保護素子などを配置し、短絡時に電池を回路から切り離すことで瞬時に短絡状態を回避することができる。一方、内部短絡は外部短絡とは異なり、文字通り電池の内部で閉回路を作る状態であるため、上記のような電池の外部に設置する保護回路で防ぐことができない状態である。一度内部短絡が発生すると外部からは制御することができず、短絡電流によって発生するジュール熱が熱暴走のトリガーとなりうる。内部短絡が発生する原因はさまざま想定されるが、たとえば外力により電池が押しつぶされて変形し電池内部で短絡が発生する場合や、1章で紹介した事故のような製造時に混入した金属片が原因となり電池内部で短絡が発生する場合などが想定される。

次に、内部短絡状態を再現・模擬する試験として、次の3つの試験を紹介する。「釘刺し試験」「強制内部短絡

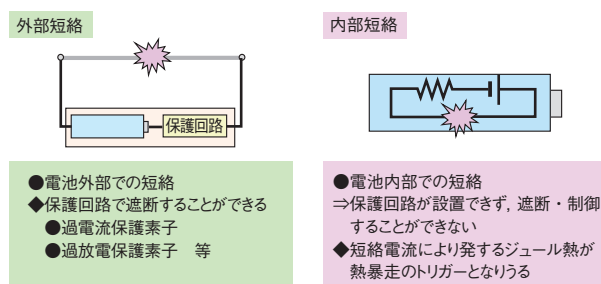


図1 外部短絡と内部短絡

表1 内部短絡模擬試験結果

試験名	試験速度	結果		
釘刺し	200mm/秒	○	○	○
	20mm/秒	×	×	×
強制内部短絡	0.1mm/秒	○	×	○
Blunt Nail	0.1mm/秒	×	×	×

○：熱暴走なし，×：熱暴走あり

試験」「Blunt Nail 試験」である。表1に昨年、本誌で紹介した上記3つの試験結果を示す。実際に試験を行ってみると、それぞれの試験の特徴が明確に結果に表れた。

釘刺し試験については、試験手順が簡単であり再現性の良い結果が得られるが、釘を刺す速度により結果が大きく異なることがわかった。釘を刺す速度により内部短絡の状態が変化するためと考えられる。また、我々の過去の試験結果では、釘刺し速度が速いほど安全な結果となるが、速度が遅すぎても結果は安全方向へ向かうことがわかっている。これは釘刺し時に発生する電池からの発熱と電池の表面や釘刺し時に空いた釘穴からの放熱のバランスが関係していると考えられる。従って、釘刺し試験を行う場合には適切な試験条件を設定し評価することが必要である。

強制内部短絡試験については試験ごとに異なる結果が得られる場合があるため、試験の再現性が問題であると考えられる。満充電電池を解体し、微小なニッケル片を挿入するという複雑な試験手順を伴うため、常に一定の試験状況を作り出すためには試験実施者のスキルや経験が必要である。また、JIS C8714に明記されている試験の要求事項は「故意に異物が混入された状態で、異物を経由した内部短絡によって発火を引き起こさない」ことであり、発火を伴わない熱暴走は容認されてしまうことが懸念される。熱暴走した場合、たとえ発火が確認されなくとも電池温度は400℃以上の高温になり、高温の発熱を生じる場合が多いため機器の損傷や人体への影響が懸念される。なお、我々の判定基準では発火が確認されない熱暴走でもNGと判断している。

最後にBlunt Nail試験については、先端が丸い特殊な釘(Blunt Nail)を使用するが、釘刺し試験同様に簡単な試験手順で微小短絡状態を作り出すことができ、再現性のよい結果が得られることがわかった。また、完全に電池を貫通させる試験ではないため、釘刺し試験で懸念されている釘穴からの放熱の影響も低減することができ、より現実の内部短絡に近い状態を再現することができる。一方で、主に外力による内部短絡状態を想定した試験であるため、強制内部短絡試験のような製造時に混入した金属片による内部短絡の状態を再現しているかは疑問である。また、規格試験としては正式に採用されておらず、UL(Underwriters Laboratories)が提案している段階の試験である。

以上から、それぞれの試験には利点や欠点があるため、

釘刺し試験	強制内部短絡試験	Blunt Nail 試験
速度依存性が大きく、条件により結果が大きく異なる⇒適切な試験条件を設定し、評価することが必要	微小内部短絡を起こせるが、試験により結果が異なる⇒試験の再現性が課題、実施者のスキルが必要	簡単に微小短絡状態を作り出せ、再現性がよい。主に外力による短絡を想定。規格試験ではない。

図2 内部短絡模擬試験比較

試験を行う場合はそれらを十分に考慮して試験を行わなければならない(図2)。

これまで我々はメーカー側ではなくユーザ側の観点から電池の安全性試験・内部短絡試験を行ってきた。実際に起こり得るさまざまな状況を想定し、釘刺し試験の速度依存性や釘刺し深さ依存性、強制内部短絡試験における再現性の問題を明らかにしてきた。今回は充電温度に注目し、内部短絡試験を行った。内部短絡試験としては、再現性のよいことが確認されているBlunt Nail試験を行った。ユーザが充電を行う環境は季節や地理により異なり、たとえば夏と冬、北海道と沖縄ではユーザの置かれる環境温度に差が出てくる。異なる温度環境で充電された電池の内部短絡時の挙動を明らかにすることが今回の試験目的である。以下では第54回電池討論会で発表した内容を基に最新の試験結果を紹介する。

### 3. 試験方法

試験電池は市販されている携帯機器用の角型リチウムイオン電池である。ユーザが使用すると想定される温度(周囲温度)で電池を充電し、Blunt Nail試験を行った。充電温度は5℃、25℃、45℃の3水準である。次に試験手順を示す。

- (1) 恒温槽内に電池をセットし、加熱または冷却により目的の温度(5℃、25℃、45℃)へ温度変化させる。電池温度が目的の温度で安定した後に充電を行い、満充電状態にする。
- (2) 満充電後、電池温度を室温(25℃±5℃)に戻し、電池中央部をBlunt Nailで0.1mm/秒の速度で加圧する。
- (3) 電池電圧をモニタし、電圧が1V程度低下した時点で短絡とみなし加圧を止める。
- (4) 短絡前後の電池電圧、短絡部近傍の温度、電池表面温度を測定する。なお、短絡部近傍の温度はBlunt Nail内部に熱電対を設置し測定している。

### 4. 試験結果・考察

#### 1) Blunt Nail 試験①

5℃、25℃、45℃充電電池のBlunt Nail試験時の電池電圧、電池表面温度の推移を図3に示す。Blunt Nailによる加圧後に電池電圧が低下していることから、すべての条件で短絡が発生したことがわかる。Blunt Nailでの加圧により電池を外部から押し潰した状態になり、電池

内部で正極活物質－負極活物質間の短絡が形成されていると考えられる。試験中はこの短絡状態が続くため、短絡により発生する短絡電流が流れ続け、電池電圧も徐々に低下していく。電池表面温度に注目すると、短絡直後から温度は緩やかに上昇していき、どの充電温度条件でも40℃前後まで発熱し、短絡中は40℃前後の温度で推移していた。

図4に電池電圧と短絡部近傍の温度推移を示す。電池表面温度とは異なり、短絡部近傍の温度は短絡直後に急上昇していることがわかる。Blunt Nail 内部に熱電対を設置することで、短絡部での局所的な発熱を感度良く測定することができたと考えられる。また、電池表面温度とは異なり、短絡部近傍の温度は充電した温度により異なることがわかった。5℃充電電池が最も発熱が大きく最高温度は68℃であり、次いで45℃充電電池の発熱が大きく最高温度は57℃、最も発熱が小さい条件は25℃充電電池で最高温度は49℃であった。どの電池も温度急上昇後も短絡状態が続くため、局所的な発熱も続いていくことがわかった。

充電した温度により短絡部近傍の局所的な発熱に差が表れた原因を考えていく。ここでは Blunt Nail 試験時の電池の充電量に注目し、各充電温度における充電量とOCV（開回路電圧：Open Circuit Voltage）を比較した（図5）。25℃での充電量を100%とすると45℃では103%分、5℃では93%分だけ充電されていた。一般的に充電量が多いほどOCVが高く、同じ程度の短絡状態が形成

された場合の発熱量は多いと考えられる。25℃充電電池と45℃充電電池を比較した場合、充電量の多い45℃充電電池の方がOCVは高く、短絡部近傍の局所的な発熱が大きいことがわかる。しかし、5℃充電電池は他の温度で充電した場合よりもOCVが低く、充電量が少ないにもかかわらず、最も発熱が大きいという結果になっており、単純に充電量とOCVでは短絡時の発熱を説明することができないことがわかった。

## 2) Blunt Nail 試験②

充電温度と発熱の関係を明確にするため、充電量は同じで充電温度のみ異なる電池を用いて Blunt Nail 試験による発熱を比較した。試験①の5℃充電電池と同じ充電量だけ25℃の環境下で充電させた電池を用いた（以下、25℃充電電池 ii と表記）。充電後のOCVは25℃充電電池 ii の方が20mV程度高かった。図6に充電量が等しい5℃充電電池と25℃充電電池 ii の Blunt Nail 試験結果を示す。なお、5℃充電電池のデータは試験①のデータと同じである。電圧の推移からわかるように短絡状況が多少異なるが、5℃充電電池の方が局所的な発熱が大きいことがわかる。それぞれの最高温度は25℃充電電池 ii が50℃、5℃充電電池では68℃である。同じ充電量でも低温で充電した方が大きな発熱を示すことが確かめられた。このことから、充電する温度が内部短絡発生時の発熱に大きく作用していることがわかる。

## 3) Blunt Nail 試験③

さらに低温で充電することで発熱に影響が表れるか調

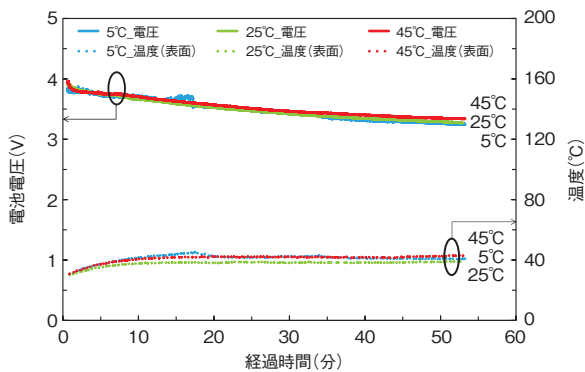


図3 Blunt Nail 試験時の電池電圧および表面温度

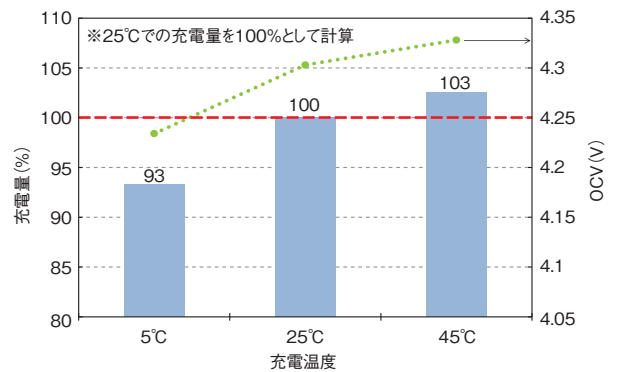


図5 各充電温度での充電量およびOCV

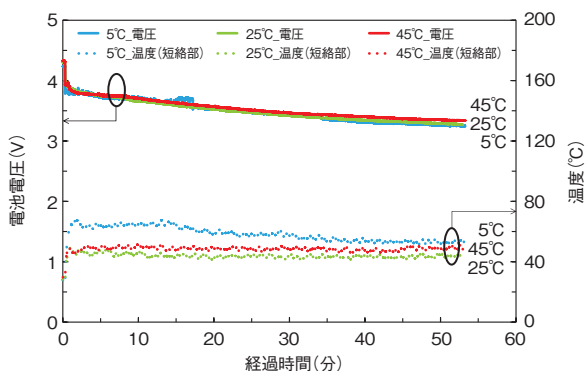


図4 Blunt Nail 試験時の電池電圧および短絡部の温度

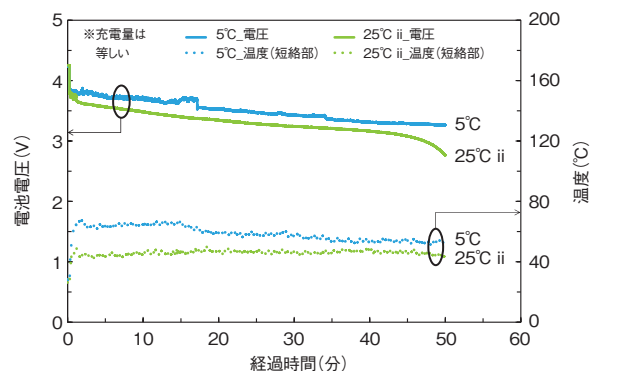


図6 充電量が等しい電池の電池電圧および短絡部の温度

べるため、実際にユーザが使用する温度範囲からは外れるが、 $-5^{\circ}\text{C}$ での充電を行い、同様に Blunt Nail 試験を行った。図7には図5のデータに $-5^{\circ}\text{C}$ のデータを追加した各充電温度での充電量とOCVを示す。充電温度が低くなると充電容量も小さくなり、OCVも低下している。 $-5^{\circ}\text{C}$ 充電電池では $25^{\circ}\text{C}$ 充電電池に対して89%しか充電されていない状態である。この電池を用いて行った Blunt Nail 試験の結果を図8に示す。図4に $-5^{\circ}\text{C}$ の結果を追加した形になっている。 $-5^{\circ}\text{C}$ 充電電池の短絡部近傍の局所的な発熱は、 $5^{\circ}\text{C}$ 充電品と同等もしくはそれ以上の発熱が見られた。最高温度は4つの充電温度の中で最も高く、 $74^{\circ}\text{C}$ であった。この試験からも低温で充電された電池は内部短絡によって発熱しやすいという結果が得られたが、試験①②と同様に、充電量とOCVだけでは局所的な発熱の原因を説明することができないことがわかった。

#### 4) 考察

これまでの試験結果から、低温充電品で顕著に表れる局所的な発熱の原因を単純に充電量やOCVで説明することは難しいことがわかった。ここで、リチウムイオン電池の動作原理を考える。リチウムイオン電池は、正極と負極間でリチウムイオンが移動することにより充電・放電反応が進行していく電池である。一般に低温環境下で充電・放電を行う場合、リチウムイオンは移動・拡散しにくい状況に置かれている。充電時のリチウムイオンの動きは正極から負極への移動に対応し、今回のように

低温でリチウムが移動しにくく、負極活物質へ拡散しにくい状況では負極上にリチウムイオンが溜まり、金属リチウムとして析出する可能性が高いと考えられる。金属リチウムは反応性に富んだ物質であり、水 ( $\text{H}_2\text{O}$ )、二酸化炭素 ( $\text{CO}_2$ )、窒素 ( $\text{N}_2$ ) や酸素 ( $\text{O}_2$ ) と反応して発熱することが知られている。どのようなメカニズムで反応しているのかは検討中であるが、低温充電時に析出したリチウムが Blunt Nail 試験により電池内部の物質と反応し発熱しているという可能性が考えられる。

今回行った試験から、充電する温度により内部短絡発生時の発熱が異なることがわかった。局所的な発熱を測定することができたのは、微小な内部短絡状態を形成することのできる Blunt Nail 試験の特徴であると考えられる。より詳しい解析は検討中であるが、Blunt Nail 試験により低温充電時における金属リチウムの析出が示唆されたことで、本試験は電池内部の状態を知るために有効な試験方法であると考えられる。

## 5. おわりに

リチウムイオン電池は今後さらに注目され、さまざまな分野に実用化されていくであろう。経済産業省が掲げる「2020年に世界全体の蓄電池市場(20兆円)のうち、我国関連企業が5割のシェアを獲得する」という目標を達成するためにも電池の安全性にも力を入れて、日本のリチウムイオン電池は高い品質であり、安全・安心であるというアピールが必要なのではないかと考える。

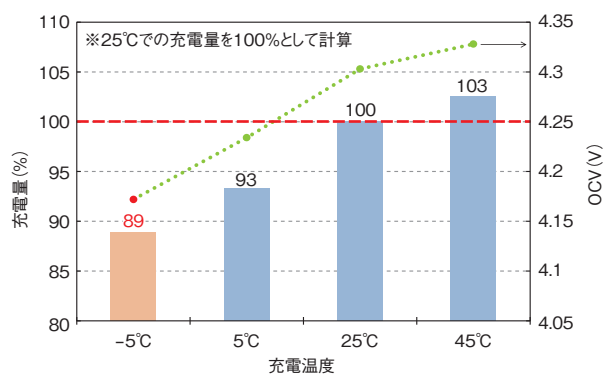


図7 各充電温度での充電量およびOCV

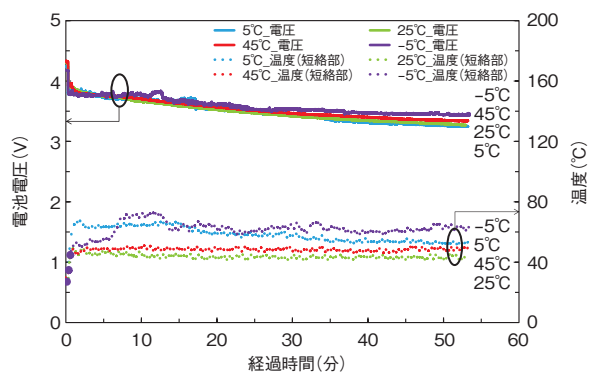


図8 Blunt Nail 試験時の電池電圧および短絡部の温度

#### 【参考文献】

- 1) 独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO)：次世代自動車用蓄電池技術開発ロードマップ2008, [www.nedo.go.jp/content/100153964.pdf](http://www.nedo.go.jp/content/100153964.pdf), 2009.6
- 2) 独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO)：二次電池技術開発ロードマップ (Battery RM2010), [www.nedo.go.jp/content/100153876.pdf](http://www.nedo.go.jp/content/100153876.pdf), 2010.5
- 3) 独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO)：二次電池技術開発ロードマップ2013 (Battery RM2013), [www.nedo.go.jp/content/100535728.pdf](http://www.nedo.go.jp/content/100535728.pdf), 2013.8
- 4) ソニー：パーソナルコンピューター VAIO Fit 11A 使用中止のお願いとお詫び, <http://www.sony.co.jp/SonyInfo/News/ServiceArea/140411/>, 2014.4.11
- 5) ソニー：パーソナルコンピューター VAIO Fit 11A 無償修理受付開始のお知らせ, <http://www.sony.co.jp/SonyInfo/News/ServiceArea/140424/>, 2014.4.24
- 6) 日本経済新聞：速報記事, [http://www.nikkei.com/article/DGXNASDG2404H\\_U4A420C1CR8000/](http://www.nikkei.com/article/DGXNASDG2404H_U4A420C1CR8000/), 2014.4.24
- 7) 荒川正泰, 市村雅弘, 磯部武文：NTT ファシリティーズ総研レポート, No.21, 2010.6

- 8) 荒川正泰, 市村雅弘, 磯部武文: NTT ファシリティーズ総研レポート, No.22, 2011.6
- 9) 磯部武文, 荒川正泰: NTT ファシリティーズ総研レポート, No.23, 2012.6
- 10) 磯部武文, 荒川正泰: NTT ファシリティーズ総研レポート, No.24, 2013.6



いそべ たけふみ  
磯部 武文

バッテリー技術部  
リチウムイオン電池の性能評価, 安全性評価業務に従事



あらかわ まさやす  
荒川 正泰

EHS&S 研究センター上級研究員 兼 バッテリー技術部長  
リチウムイオン電池の安全性評価, 燃料電池の評価業務に従事  
工学博士  
電気化学会, 米国電気化学会会員

## Synopsis

### A Study on Methods of Nail Penetration Testing of Commercial Lithium-Ion Batteries (Part 5)

**Takefumi ISOBE**

**Masayasu ARAKAWA**

In recent years, rechargeable batteries, a typical example of which is the lithium ion battery, have come to be used not only in mobile electronic devices, but in the dramatically increasing number of electric vehicles and as stationary batteries for electric power smoothing and backup. Meanwhile, frequent accidents caused by lithium ion batteries have been reported and, to realize further dissemination, not only improvements in battery performance and cost reductions, but also the assurance of safety are required.

We have previously reported on various tests with the focus on the status of internal short circuits in batteries.

This time, we have performed internal short circuit testing with the focus on charging temperature and have elucidated temperature behavior when an internal short circuit occurs in a battery charged at differing temperatures. We have ascertained through the tests that, the lower the charging temperature, the greater the localized generation of heat when an internal short circuit occurs. These test results cannot be explained by the battery's charged capacity and open circuit voltage when the battery is fully charged, and suggest that the cause of the phenomenon is lithium deposited on the negative electrode during low-temperature charging.