

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6)

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

インターネットや携帯電話の普及により、ICTが世界的に浸透している。ICTを利用するための移動端末は従来のフィーチャーフォンからスマートフォンへ移行し、固定端末はデスクトップPCからノートPC、さらにはタブレットへと移行している。また、モバイル通信方式が2G、3GからLTEへと高速化し、スマートフォンが普及することで通信する情報が音声からSNS（ソーシャル・ネットワーキング・サービス）、ネットショッピングなどのeコマースや動画視聴などへ移行し、ICTはより身近になり我々の生活と密着してきている¹⁾。

最近では、小型で手軽にICTを利用することのできるウェアラブル端末が注目されている。腕時計タイプのスマートウォッチは、電気機器メーカだけでなく携帯電話事業者²⁾やデジタル関連企業³⁾などから相次いで発売されている。また、メガネタイプ⁴⁾や小型カメラタイプのウェアラブル端末にも注目が集まっている。これらの端末の電源として使用されているのがリチウムイオン電池である。リチウムイオン電池は高いエネルギー密度を持つため、電池を小型化することができウェアラブル端末に使用されている。ここで、端末に内蔵される電池に注目し課題をいくつか挙げる。

- ウェアラブル端末のサイズにより使用することのできる電池の大きさが制限されるため、電池容量が十分ではなく駆動時間が短い。特にスマートウォッチの駆動時間は時計としては圧倒的に短く、スマートフォン同様に頻繁な充電が必要である
- スマートフォンなどの電子機器と比べて長時間人体に密接して使用するため、内蔵される電池には高い安全性が求められる。発火・破裂など熱暴走しないことは当然だが、端末からの発熱さえも人体に影響を与えてしまう可能性がある
- 人体に接する状態で使用するため、電池が常に人肌の温度（36℃前後）以上に熱せられ、電池劣化の要因の一つである電池内部で起こる化学反応が促進される懸念がある

また、従来の携帯電子機器は鞆やポケットに入れて持

ち運び机の上や手に持って使用するが、ウェアラブル端末は文字通り身に着けて持ち運び・使用するため、外部からの衝撃や環境温度などがより過酷な状況下で使用されることが予想される。そのため想定外の不具合や事故が発生する可能性が高い。ウェアラブル端末よりも容量が大きな電池を使用しているノートPCやモバイルバッテリーで電池のリコールや自主回収が相次いで発生しており^{5~7)}、今後急速に普及していくことが予想されるウェアラブル端末についても安全性を担保していかなければいけない。

2. 内部短絡

1章で紹介したように、リチウムイオン電池に起因する不具合や事故がたびたび発生し報道されているが、電池内部での短絡による異常な発熱が事故原因の一つとして挙げられている。これまで我々は、リチウムイオン電池の内部短絡状態に注目して試験を行い報告してきた^{8~12)}。内部短絡の原因はいくつか考えられ、電池製造時に導電性異物が混入して内部短絡が起きる場合や、外的な衝撃により内部短絡が起きる場合である。このような状況を想定し電池の安全性を確保するため、電池メーカなどにより安全性試験が行われている。日本における安全性規格として、日本工業規格が定められている。携帯電子機器用リチウムイオン電池を対象にしたJIS C8714や、産業用リチウム二次電池を対象にしたJIS C8715-2である。JIS規格の中で内部短絡を模擬する試験は強制内部短絡試験である。内部短絡を模擬する試験としては、他に釘刺し試験やBlunt Nail試験が挙げられるが、JIS規格には指定されていない。各試験の詳しい試験方法や試験の妥当性は過去の本稿で報告している。電池の内部短絡に対する耐性を簡便に評価する試験として釘刺し試験が挙げられるが、電池メーカの自主規格として行われている場合が多く、試験条件は一般には公表されていない。

今回は、釘刺し試験を用いた新しい試験方法を考案した。以下では第55回電池討論会で発表した内容を再構成し紹介する。

我々の過去の研究から、設定する試験条件により釘刺し試験結果が左右されることがわかっている。表1に釘

表1 釘刺し速度依存性

試験名	試験速度	結果		
釘刺し	200mm/sec	○	○	○
	20mm/sec	×	×	×

○：熱暴走なし，×：熱暴走あり

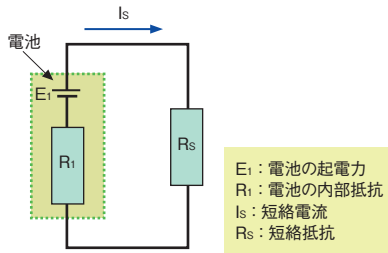


図1 内部短絡を想定した回路

刺し速度の異なる場合の試験結果を示す。釘刺し速度が遅いと熱暴走するが、速いと熱暴走しないという結果である。釘刺し試験には速度依存性が見られるが、何故速度を変えると異なる結果が得られるのだろうか。釘を刺す速度によって短絡の状態が違うのか、短絡時に流れる電流が異なるのか、それとも短絡時に発生する抵抗が異なるのか。この疑問を解くため、今回は短絡時に流れる電流に注目して試験を行った。

短絡時に流れる電流を測定するため、単電池に内部短絡が発生した際の回路を図1のように想定した。E₁は起電力、R₁は電池の内部抵抗、R_sは内部短絡抵抗、I_sは短絡電流である。この回路で短絡電流は $I_s = E_1 / (R_1 + R_s)$ と表わされる。釘刺し試験は、釘を刺し短絡抵抗R_sを形成することに相当する。短絡に関係する短絡電流I_sと短絡抵抗R_sは内部短絡では電池内部で閉回路を形成するため、どちらも直接測定することができない。短絡時に流れる電流は直接的に測定することができないため、今回我々は間接的に電流を推定する方法を考案した。

まず、図2のように電池を並列に接続させる回路を構築した。この回路に流れる電流は $I = (E_1 - E_2) / (R_1 + R_2)$ で表わされ、2つの電池の電圧が等しい場合(E₁ = E₂)にI=0となり回路に電流は流れない。ではこの回路で図中左の電池1に内部短絡が発生したらどうなるのであろうか。

図3に内部短絡が発生した場合の回路を示す。内部短絡の発生に伴い、図2の電池1に短絡抵抗が接続された状態が作られると考える。回路の計算により短絡電流は $I_s = \{(E_1 - E_2) + (R_1 + R_2)I_2\} / R_1$ で表わされ、電池の起電力E₁、E₂や電池の内部抵抗R₁、R₂および回路に流れる電流I₂で記述することができる。それぞれの数値がわかれば短絡電流値を正確に求めることができるが、電池の起電力や内部抵抗は短絡前後で変動し測定することができないため正確に決めることができない。今回は電流計を用いて電池2に流れる電流I₂を測定し、I₂の変動を短絡電流I_sの挙動と見立てて解析を行った。今回の試験目的

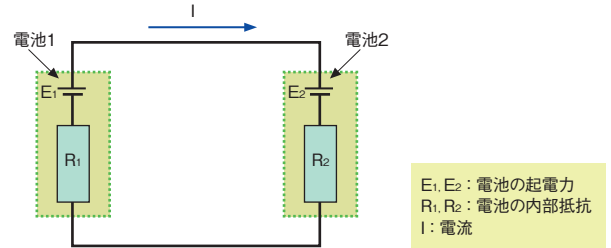


図2 電池を並列接続させた回路

E₁, E₂: 電池の起電力
R₁, R₂: 電池の内部抵抗
I: 電流

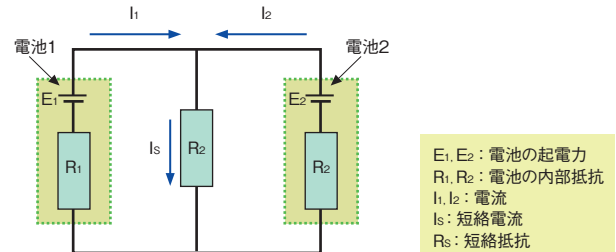


図3 電池並列接続時の内部短絡回路

E₁, E₂: 電池の起電力
R₁, R₂: 電池の内部抵抗
I₁, I₂: 電流
I_s: 短絡電流
R_s: 短絡抵抗

は内部短絡電流の絶対値を知るのではなく、釘刺し速度を変えた際の内部短絡時の電流挙動を知り、釘刺し速度が試験に与える影響を知ることである。

3. 試験方法

試験に使用した電池は、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。この電池を満充電状態にし、図2に示すように電池を並列に接続した回路を形成し、図中左の電池1に対して釘刺し試験を行った。なお、釘が電池に接触したタイミングがわかるように電池の下に圧力センサーを設置している。使用した釘はφ2.3mm、試験温度は25℃である。釘刺し速度依存性を明らかにするため、200、20、2、0.2mm/secの4水準の速度で釘刺し試験を行い、回路に流れる電流値を測定した。

4. 試験結果・考察

(1) 速度依存性

図4に4水準の速度で行った釘刺し試験結果を示す。試験から釘刺し速度が速いと熱暴走せず、遅いと熱暴走するということがわかった。表1で示した異なる電池で行った試験結果と同じ傾向である。また、回路を含まない単電池で行った試験でも同様の結果が得られており、回路による影響はないことを確認している。

(2) 電流値比較

次にそれぞれの釘刺し速度で行った試験で計測された電流を図5に示す。横軸は回路に電流が流れ始めてから

釘刺し速度	結果
200mm/sec	○
20mm/sec	○
2mm/sec	×
0.2mm/sec	×

図4 釘刺し試験結果 (速度依存性)

釘刺し速度が速い→熱暴走なし
釘刺し速度が遅い→熱暴走あり

の経過時間を示している。2 mm/sec, 0.2mm/secは○印で示したタイミングで熱暴走している。単純に回路に流れる電流値の大小を比較すると、最大電流値は釘刺し速度が速いほど大きいという傾向にあり、短絡電流も同じ傾向であると推定される。短絡部の瞬時的な発熱量(WS=IS2RS)を考えると、釘刺し速度が速いほど大きい計算になるため、単純に電流値の大小では熱暴走の有無を説明することができないことがわかった。

釘刺し速度を議論する際に、しばしば「速度が遅いほど短絡部に電流が集中する」という表現で説明される。そこで各速度での釘刺しの深さと回路に流れる電流の関係を明らかにするため、電池表面を0 mmとして釘の深さと回路に流れる電流の関係を図6に示した。電池の厚みは6 mmであり、6 mm以降が貫通している状態である。どの速度でも釘が深く刺さるにつれ回路に流れる電流が増加しているため、釘の深さに依存して短絡の状況が変化していることがわかる。また、速度に依らず表面からおよそ2 mm刺さってから電流が流れていることがわかる。これは電池の外装に使用されているアルミ缶の伸び(歪み)と破断に関係しており、ある程度釘が刺さってから短絡が発生していることが示唆される。また、熱暴走する2 mm/sec, 0.2mm/secでは貫通前に熱暴走していることがわかる。しかし、どの速度でも釘刺し深さで比較した場合、回路に流れる電流はほぼ同じ値が計測さ

れており、短絡部に流れる電流値もほぼ同じであると推定される。つまり、釘の深さと電流で比較しても熱暴走の有無を説明することができない。

(3) 電流密度

単純に電流値では釘刺し速度による熱暴走の有無を説明することができないことがわかった。内部短絡電流が流れる経路を考えると、釘刺し試験では必ず釘を介して電流が流れるため、短絡時に釘に流れる電流を単位面積当たりの電流値(電流密度)に置き換えてみる。今回の試験で使用した釘は先端が四角錐形をしている釘であり、電池内部に侵入した釘の表面に電流が流れると仮定して釘の表面積の計算を行った。図7に釘が電池に刺さっていく模式図を示す。図中のピンク色に塗られた部分に電流が流れると想定し、測定で得られた電流を釘の表面積で割り、電流密度を算出・推定した。

(4) 電流密度検証試験

ここで、内部短絡を電流密度で考えていく妥当性を検証する試験を行った。釘刺し速度は同じで、釘の径のみを変えて試験を行った。釘の径を変えることは釘刺し時の短絡に寄与する釘の表面積を変えることに相当する。新たに使用した釘はφ4.1mmである。φ2.3mmとφ4.1mmの釘を用いて2 mm/secの速度で行った釘刺し結果を表2に示す。試験から釘の径が細い、つまり短絡に寄与する釘の表面積が小さいほど電池は熱暴走しやすい傾向があることがわかった。次に回路に流れる電流値の釘径依存性を図8に示す。横軸は電流が流れてからの経過時間である。回路に流れる電流は釘の径に依存せずほぼ同じであるため、短絡部に流れる電流もほぼ同じであることが推定される。単純に電流値だけではφ2.3mmで熱暴走し、φ4.1mmでは熱暴走しないことを説明することができない。次に釘の表面積を用いて計算した電流密度を図9に示す。釘の径が細いほど電流密度が大きい状態で推移することがわかる。電流が流れることで生じる

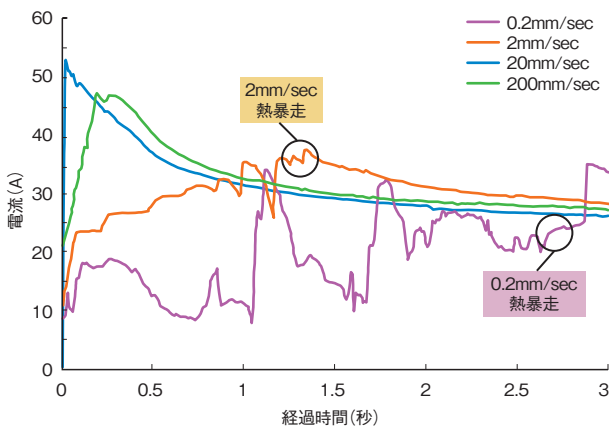


図5 回路に流れる電流値の推移

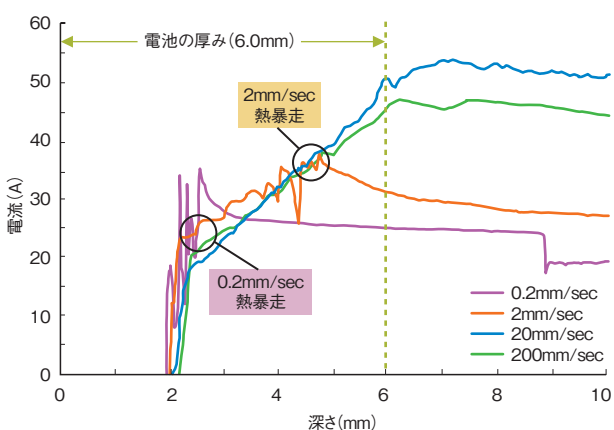


図6 釘の深さと回路に流れる電流の関係

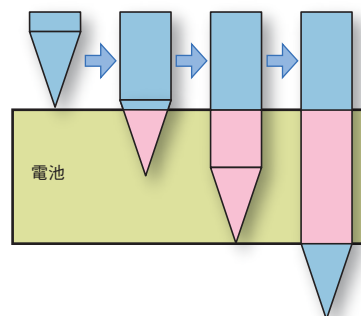


図7 釘が電池に刺さっていく様子

表2 釘径依存性

釘径	結果
2.3mm	×
4.1mm	○

釘刺し速度：2mm/sec

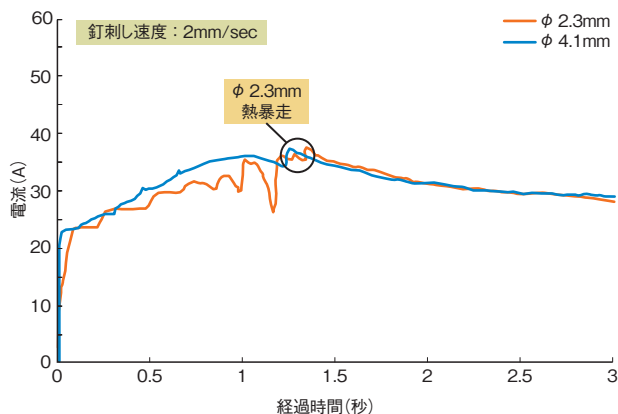


図8 回路に流れる電流値の釘径依存性

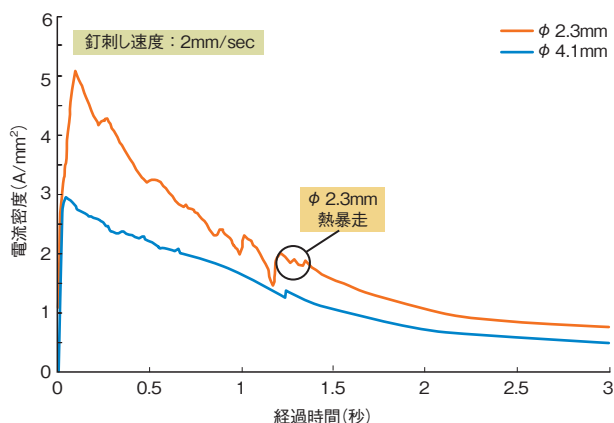


図9 電流密度比較（釘径依存性）

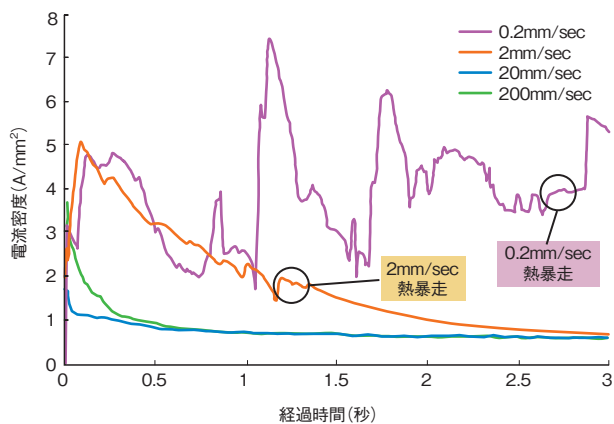


図10 電流密度比較（速度依存性）

ジュール熱は電流値の二乗で効いてくるため、発熱は釘の径が細いほど大きくなる。

以上から、釘の径が細く短絡に寄与する釘の表面積が小さいほど短絡時の発熱が大きいため熱暴走しやすいということがわかった。電流密度という観点で解析を行うと、釘の径による熱暴走の有無を説明することができたため、釘刺し速度についても電流密度を適用して解析を行った。

(5) 電流密度の釘刺し速度依存性

図5で示された電流値を短絡に寄与する釘の表面積で割った電流密度を求め図10に示す。電流密度で比較すると、熱暴走の有無は明確になった。電流密度は、釘刺し

速度が遅いほど大きな状態が長時間続くことがわかる。前項でも述べたとおり、ジュール熱は電流の二乗で効いてくるため速度が遅いほど発熱は大きい。まとめると、釘刺し速度が遅く熱暴走する場合は、電流密度が高い状態が続き発熱量も大きい。一方、釘刺し速度が速く熱暴走しない場合は、釘刺し後すぐに電流密度は低下し発熱量が小さいことがわかった。また、2mm/secと0.2mm/secで熱暴走するタイミングが異なるのは、短絡に伴う発熱と電池からの放熱のバランスが影響していると考えられる。

以上から、電流密度を用いて解析を行うことで釘刺し速度による熱暴走の有無を説明することができた。今後の課題は直接的に短絡電流、短絡抵抗を測定することである。今回はあくまでも釘刺し電池と並列に接続した電池に流れる電流を測定し、短絡電流の挙動を推定しただけである。

5. おわりに

今後も安全性試験を通して電池の内部短絡や安全性に対する理解を深めていき、安全で安心して使用することのできる電池の普及に貢献することができれば幸いである。

〔参考文献〕

- 1) 総務省、平成26年「情報通信に関する現状報告」：http://www.soumu.go.jp/menu_news/s-news/01tsushin02_02000073.html, 2014.7.15
- 2) NTTドコモ「ドコッチ01を発売」：www.nttdocomo.co.jp/info/news_release/2015/04/08_01.html, 2015.4.8
- 3) Apple「Apple Watch, 4月24日に9カ国で発売」：www.apple.com/jp/pr/library/2015/03/09Apple-Watch-Available-in-Nine-Countries-on-April-24.html, 2015.3.10
- 4) ソニー「透過式メガネ型端末『SmartEyeglass Developer Edition』を発売」：www.sony.co.jp/SonyInfo/News/Press/201502/15-016, 2015.2.17
- 5) パナソニック「ノートパソコン用バッテリーパック交換・回収のお知らせ」：askpc.panasonic.co.jp/info/141113.html, 2014.5.28
- 6) レノボ「ThinkPadバッテリー自主回収についてのお知らせ」：www.lenovo.com/news/ip/ja/2015/04/0422.shtml, 2015.4.22
- 7) エレコム「モバイルバッテリー「DE-M01L-10440シリーズ」「DE-M01L-13040シリーズ」に関するお詫びとお願い」：www.elecom.co.jp/support/news/20150223/, 2015.2.23
- 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.21, 2010.6
- 9) 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

- 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.23, 2012.6
- 11) 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
- 12) 磯部武文, 荒川正泰 : NTTファシリティーズ総研レポート, No.25, 2014.6



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
電気化学会会員

Synopsis

A Study on Methods of Nail Penetration Testing of Commercial Lithium-Ion Batteries (Part 6)

Takefumi ISOBE

Masayasu ARAKAWA

The spread of the Internet, mobile phones and smartphones has led to the permeation of ICT on a global scale. Wearable terminals that have been attracting attention lately are contributing further to an environment that facilitates the use of ICT. Lithium batteries are used as the power source for these ICT terminals. Successive incidents such as recalls of and faults in lithium ion batteries used in such mobile electronic devices as laptop PCs have given rise to a demand for high levels of safety in batteries used in wearable terminals.

Internal short circuits represent one cause of problems such as faults and accidents caused by lithium ion batteries. To date, we have performed testing with the focus on the status of internal short circuits in batteries and reported on the results. It is known that the results (presence or absence of thermal runaway) obtained from nail penetration testing, an easy way of simulating internal short circuits, differ depending on the speed of nail penetration. During the current undertaking, we have designed a method of estimating the behavior of the short-circuit current that flows when the nail penetrates. By substituting the short-circuit current for the current density, we discovered that the slower the speed of nail penetration, the greater the current density when a short circuit occurs, thus facilitating thermal runaway.