

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7)

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

2015年11月11日から13日にかけて愛知県で電池討論会が開催された¹⁾。電池討論会とは毎年開催されている日本最大の電池に関する研究発表会であり、今回で56回目を数える歴史ある学会である。電池関連企業や大学の研究室、公的研究機関によってリチウムイオン電池のみならず燃料電池、空気電池やナトリウムイオン電池などの次世代電池まで幅広い研究の発表が行われていた。近年、特に研究が盛んに行われているのは全固体電池である。従来のリチウムイオン電池と同じく、リチウムイオンを正極・負極に挿入・脱離させることで充電・放電反応が進行する電池だが、電解質が従来の液体ではなく固体である。可燃性の有機電解液の代わりに、硫化物系や酸化物系の無機固体電解質を用いることで、高い安全性を持つことが期待されている。一方で、液体と比べて固体はイオン伝導度が低く、活物質と固体電解質間の界面抵抗が大きいことが課題として挙げられる。今回の電池討論会でも界面を良好な状態に保ち、界面抵抗を低減させる研究が多く発表されていた。現状では、全固体電池の課題は多いため、実用化は数十年先の次世代電池というイメージが拭えないが、日経エレクトロニクス誌に「全固体電池、10年飛び越し」という特集記事が組まれたように、着実に商品化へ近づいてきているようである²⁾。

また、今回の電池討論会では全固体電池の他に電池の安全性に関する発表が増え、特に内部短絡を再現・評価する試験方法の研究が多く発表された。これまで我々は内部短絡をより深く理解するための研究を行い、得られた知見を2009年から電池討論会および本レポートで発表してきた。次章では電池の安全性試験に対する考え方や、これまでの研究から内部短絡について得られた知見を紹介する。

2. 安全性

はじめに、リチウムイオン電池における安全性試験の重要性について考えていく。リチウムイオン電池の安全性において問題となる一つの要因は、使用されている電解液である。鉛蓄電池は希硫酸、ニッケル水素電池はア

ルカリ電解液という水系の電解液を使用しているのに対し、リチウムイオン電池には引火点の違いはあるが、ガソリンと同じ「引火性液体」に分類される有機電解液が使用されている。電解液の取り扱いに関しては、2011年に消防庁が中心となり、「リチウムイオン電池に係る危険物施設の安全対策のあり方に関する検討会」が開催され、リチウムイオン電池の火災危険性やリチウムイオン蓄電池に係る危険物施設の安全対策のあり方について議論されている³⁾。安全性の規格試験としては、国際的なIEC規格やJIS（日本工業規格）がある。JISではポータブル機器用に使用するニッケル・カドミウム蓄電池、ニッケル・水素蓄電池およびリチウム二次電池を対象としたJIS C8712「密閉形小型二次電池の安全性」が制定され、特にリチウムイオン電池については別途JIS C8714「携帯電子機器用リチウムイオン蓄電池の単電池および組電池の安全性試験」が制定され、安全性を担保するための対策がなされている。しかしながら、実際にリチウムイオン電池に起因する事故が多発しているのが現状である。独立行政法人製品評価技術基盤機構（NITE）が公表している「製品事故情報・リコール情報」⁴⁾によると、2015年度に公表されたりコールは79件であり、その内リチウムイオン電池に係るとされる件数は13件にのぼり、リチウムイオン電池の占める割合が大きいことがわかる。事故の原因としては、電池の製造上の不具合による電池自体の問題だけでなく、機器側の不具合が起因となり電池の不具合につながる事象も報告されており、リチウムイオン電池の取り扱いの難しさが伺える。

これまで我々は釘刺し試験に着目し電池の安全性を議論してきたが、「釘が刺さる状況はあるのか？」という問題について考えていく。実際に釘が刺さる確率は限りなく低く、釘刺し試験は上記の規格試験には含まれないため、試験を行う意義は低いと取られがちである。我々は実際に起こり得る状況だけではなく、内部短絡を模擬した試験という位置づけで釘刺し試験を実施している。内部短絡とは、製造時に電池内部に導電性異物が混入して発生する場合があります。リチウムイオン電池の事故原因の一つと考えられている。釘刺し試験の他にも内部短絡を模擬する試験はいくつか実施されている。たとえば前出

表 1 内部短絡模擬試験の利点および課題

試験方法	利点	課題
釘刺し	比較的簡単に試験することができ、再現性が良い	速度依存性が大きく、条件により結果が大きく変化する
強制内部短絡	局所的な内部短絡を作り出せる	試験の再現性を保つため、実施者のスキルが必要
Blunt Nail	比較的簡単に局所的な短絡状態を作り出せ、再現性が良い	導電性異物混入による内部短絡状態は再現していない

のJIS C8714で規定されている強制内部短絡試験は、L字形のニッケル小片を使用して電池外部から圧力を加えて内部短絡を発生させる試験で、製造時の異物混入による内部短絡を再現する意味合いが強い。また、世界的な安全規格認証機関であるUL社が提案している先端が丸い釘を使用するBlunt Nail試験は、外力により発生する内部短絡を再現する意味合いが強い。過去に我々は内部短絡を模擬する釘刺し試験、強制内部短絡試験、Blunt Nail試験それぞれの有効性を確認する研究を行っている⁵⁾。各試験の利点および課題を表1に示す。釘刺し試験に関しては再現性の良い試験であるが、試験結果は試験条件（試験パラメータ）に大きく依存し、特に速度依存性が大きいことが見出された⁶⁾。

それでは、どのような試験パラメータを設定して釘刺し試験を行えばいいのであろうか。前出のリチウムイオン電池の事故状況をみても、実際に発生する、発生する内部短絡の状況はさまざまである。また表2に示すように、リチウムイオン電池はさまざまな形状や材料で構成されている。外観で区別することのできる形状や外装材だけでなく、電池内部の構成材料である正極活物質や負極活物質、電解液、セパレータなどその構成は多岐にわたる。各材料から最適な組み合わせを電池メーカーが選択し電池として構成しているため、ユーザにとって使用している電池はいわばブラックボックスであり、一言でリチウムイオン電池といってもその素性は千差万別である。そのため、ある特定の条件で試験を実施すればすべての電池の安全性が担保されるというわけではなく、ある一定の条件で継続して試験・評価を行い、電池の安全水準を確認・担保することが必要であると考えられる。釘刺し試験では、電池の内部短絡に対する耐性をさまざまな電池やパラメータに対して相対的に評価することが必要である。

表 2 リチウムイオン電池の形状、構成材料

形状	円筒形、角形
外装材	アルミ缶、アルミラミネート等
正極活物質	LiCoO ₂ 、LiMn ₂ O ₄ 、LiFePO ₄ 等
負極活物質	黒鉛、SiO、Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ 等
電解液	電解質：LiPF ₆ 、LiBF ₄ 等 溶媒：EC、DMC、EMC等

釘刺し試験に影響する試験パラメータをいくつか挙げていく。大きく分けて、試験前に実施する充電時のパラメータと釘刺し試験時のパラメータが考えられる。まず、充電時のパラメータとして充電電流、充電温度、SOC（State of Charge：充電量）などが挙げられる。釘刺し試験時のパラメータとして釘刺し速度、試験温度、釘の径などが挙げられる。釘刺し速度や釘の径の依存性については、過去の本レポートで報告済みである。今回は充電時と試験時の温度に注目し、電池温度や電池の置かれている環境が安全性に影響するのかどうか確認した。これまで釘刺し速度などの試験パラメータを変えて釘刺し試験を実施してきたが、25℃という環境で試験を行ってきた。しかし、実際には25℃という理想的な温度環境で電池は使用されておらず、季節や場所により気温は大きく変動し、使用されている電池自体の温度も大きく変動するのである。電池の安全性を担保するためには、より広範囲な温度での電池の安全性を確認することが必要である。

3. 試験方法

試験に使用した電池は市販されている携帯電子機器用の角型リチウムイオン電池（容量：2,000mAh）である。今回の試験目的である電池の温度については、釘刺し試験時の電池温度を変化させる「試験温度依存性」と充電中の電池温度を変化させる「充電温度依存性」を確認する試験をそれぞれ実施した。温度設定は、25℃の他に前出のJIS C8714を参考に上限試験温度（45±2℃）と下限試験温度（10±2℃）を設定した。次にそれぞれの試験条件を示す。

1）試験温度依存性

試験温度が与える影響を確認するため、電池温度を図1のように変化させた。充電温度はどの試験でも25℃一定にして、試験時の電池温度は10、25、45、60℃の4水準に設定することで試験温度依存性を確認した。前述のJIS C8714での上限試験温度は45℃であるが、より広い範囲で温度依存性を確認するため、60℃の試験を実施した。なお、電池温度が設定温度に到達後安定してから試験を行っている。また、広い範囲で依存性を確認するため、釘刺し速度は2、20mm/secの2水準で実施した。各条件について複数回実施し、試験の再現性を確認している。

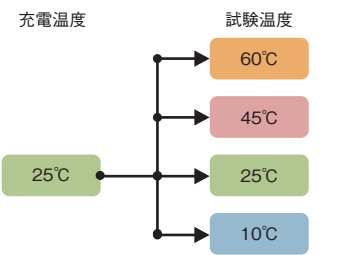


図 1 温度変化手順（試験温度依存性）

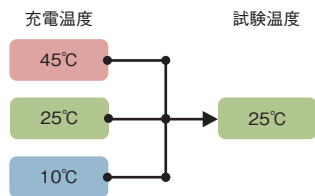


図2 温度変化手順（充電温度依存性）

2) 充電温度依存性

充電温度が試験に与える影響を確認するため、電池温度を図2のように変化させた。充電温度を10、25、45℃の3水準に設定し、試験温度をどの試験でも25℃一定にすることで充電温度依存性を確認した。なお、電池温度が設定温度に到達後安定してから充電を開始した。また、広い範囲で充電温度依存性を確認するため、釘刺し速度は5、20mm/secの2水準で実施した。各条件について複数回試験を実施して再現性を確認している。

4. 試験結果・考察

1) 試験温度依存性

表3に試験温度を変えて行った釘刺し試験結果を示す。釘刺し速度が20mm/secの場合、図1に示したような温度変化手順で行った試験では、10、25、45℃の試験温度では熱暴走しなかった。さらに広い範囲で温度依存性を確認するため同様の温度変化手順を踏み、60℃の試験温度で釘刺し試験を行った。温度を60℃に上げると、熱暴走するという結果になった。要因として、電池の温度を上げることによって熱暴走する温度に近づき温度のマージンが少なくなったことや、温度の変化により電池の内部抵抗や釘刺し時に流れる短絡電流が変化し熱暴走しやすい状況になったことが考えられる。釘刺し速度が2mm/secの場合は、10、25℃の比較的低い温度でも熱暴走するという結果であった。45、60℃の試験は実施していないが、20mm/secの傾向から考えて熱暴走すると予想される。

以上から、試験温度が高くなるほど熱暴走しやすくなるという温度依存性を確認することができた。また、同じ試験温度では釘刺し速度が遅くなると、短絡の状態が長時間保たれるため熱暴走しやすい状況になると考えられる。

2) 充電温度依存性

表4に充電温度を変えて行った釘刺し試験結果を示す。

表3 釘刺し試験結果（試験温度依存性）

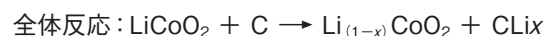
試験温度	釘刺し速度	
	2 mm/sec	20mm/sec
60℃		×
45℃		○
25℃	×	○
10℃	×	○

○：熱暴走なし ×：熱暴走あり
充電電流：1 CA 充電温度：25℃

釘刺し速度が5 mm/secの場合、充電温度が25、45℃では熱暴走しないが、10℃の充電では熱暴走するという結果になり、低温で充電することで熱暴走しやすい状況になった。また、釘刺し速度が20mm/secの場合は、10、25℃では熱暴走しなかった。ここで、釘刺し速度に注目すると、10℃充電での結果から、充電温度が同じ場合は釘刺し速度が遅いほど熱暴走しやすい状況になることが確認できた。充電温度が45℃で20mm/secの試験は実施していないが、速度依存の関係から熱暴走しないと考えられる。

以上から、充電温度が低温になると熱暴走しやすくなるという充電温度依存性が確かめられた。

低温での充電で安全性が低下する原因を探るため、設定した試験条件を考察する。今回の充電電流は2 CAであり、高率充電を実施している。一般にリチウムイオン電池における充電反応は正極のリチウムイオンが負極へ移動することに相当する。以下に代表的な正極LiCoO₂と負極Cの正極、負極での電池内部の反応、全体の充電反応を示す。なお、放電は逆の反応（右から左の反応）である。



通常の負極での反応は、リチウムイオンが負極活物質の炭素材の層間に挿入されるが、高率充電では充電によるリチウム供給量が負極活物質中へのリチウム拡散を上回るため、負極上にリチウムが析出する状況になり得る。金属リチウムは反応性が高い物質であることが知られている。また、充電時の温度は低温ほど負極活物質中へのリチウムイオンの拡散が鈍り（動きにくくなり）、リチウムが析出しやすくなると考えられる。高率充電と低温充電という2つの条件が重なったため、リチウムが析出しやすい状況になり、10℃で充電を行った電池は熱暴走したのだと考えられる。

次に、高率充電の影響を確認するため、10℃環境で充電電流を変化させて釘刺し試験を行い充電電流依存性を確認した。

3) 充電電流依存性

充電温度依存性を確認した試験で熱暴走した10℃の充

表4 釘刺し試験結果（充電温度依存性）

充電温度	釘刺し速度	
	5 mm/sec	20mm/sec
45℃	○	
25℃	○	○
10℃	×	○

○：熱暴走なし ×：熱暴走あり
充電電流：2 CA 試験温度：25℃

電温度について、充電電流のみ変化させた。充電電流0.5CAに下げて充電し、25℃の釘刺し試験を実施した。釘刺し速度は変わらず5 mm/secである。

充電電流を下げた0.5CAでは、熱暴走しないという結果であった。この結果から、10℃という比較的低温では充電電流が大きいほど熱暴走しやすいという充電電流依存性を確認することができた。この結果の妥当性を確認するため、電池温度や充電電流に依存するリチウム析出の有無を直接確認することが今後の課題である。

4) まとめ

今回の試験では電池温度に焦点をあて、試験温度依存性、充電温度依存性および低温での充電電流依存性を確認した。設定した温度範囲は10～60℃と比較的狭い範囲であるにもかかわらず、高温環境で使用するほど内部短絡に対する耐性が低くなり、低温で充電するほど内部短絡に対する耐性が低くなるという温度依存性が示された。徐々に普及している電気自動車やスマートフォンを代表とする携帯電子機器の実際の使用環境を考えると、通常の使用でも季節や地域によってはさらに過酷な環境での使用が予想されるため、より広い温度範囲での安全性が担保された電池が求められている。加えて、電気自動車ではガソリン車の給油時間と同程度の充電時間を実現するための急速充電技術が必要とされているため、充電時間の短縮という観点とは別に安全性についても今回実施したような充電電流依存性などを考慮していかなければならないと考える。

5. おわりに

1章で紹介した空気電池や全固体電池などの次世代電池の普及は、数十年先であると考えられるため、現状のリチウムイオン電池を使用していく限りはその安全性を確認・確保していくことが引き続き必要である。我々は

今後も電池の安全性に注目し試験を行い、新たに得られた知見を発表していく予定である。

〔参考文献〕

- 1) 第56回電池討論会：www.knt-ec.net/2015/denchi56/index.html, 2015.11.11～13
- 2) 全固体電池, 10年飛び越し, 日経エレクトロニクス, pp.49～62, 2015.3
- 3) 総務省消防庁, リチウムイオン電池に係る危険物施設の安全対策のあり方に関する検討会：www.fdma.go.jp/neuter/about/shingi_kento/h23/lithium-ion_denchi/, 2011.12
- 4) 独立行政法人製品評価技術基盤機構, 製品事故情報・リコール情報：www.nite.go.jp/jiko/jikojohou/index.html, 2016.3
- 5) 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
- 6) 磯部武文, 荒川正泰：NTTファシリティーズ総研レポート, No.26, 2015.6



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
博士(工学)
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
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 7)

Takefumi ISOBE

Masayasu ARAKAWA

Used in electric vehicles and mobile electronic devices, for example, lithium-ion batteries undergo a wide range of safety tests with the aim of preventing accidents and defects. However, recently, we have seen a succession of market reports of such accidents and defects. One of the causes cited for such accidents is internal short circuits, and, so far, we have conducted internal short circuit-related testing and reported on new knowledge we have acquired. During our latest research, we focused on the battery temperature during charging and testing, and verified the temperature dependency of batteries during nail penetration testing.