

リチウムイオン電池の 釘刺し試験法における課題

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

荒川 正泰
磯部 武文

Keyword：リチウムイオン電池, 釘刺し試験, 内部短絡, 熱暴走

1. はじめに

1990年にリチウムイオン電池が発売されて以来、多くの事故が報告されている。製品評価技術基盤機構が公表している「製品事故情報・リコール情報」¹⁾によると、2016年度に公表されたリコール78件中、リチウムイオン電池に係る件数は9件で、スマートフォン等の充電器に関するリコールが増えている傾向がみえる。また昨年、韓国製スマートフォンで発火事故が多発したことは記憶に新しい。この事故の最終報告では、バッテリーの設計および製造工程に問題があり、電極の歪み、電極端位置の不適正によるセパレータの破損や、正極の端子溶接の不良によるセパレータの破損が原因として挙げられている^{2,3)}。これらの原因はいわゆる電池の内部短絡であるが、近年のさらなる薄型化や電池の大容量化の流れの中で、設計に無理がなかったかどうかについては、今後とも検証が必要である。

図1に示すように、何らかの原因で電池が発熱し温度が上がると、電池内でさまざまな反応が起こり、さらに温度が上がるというカスケード的な現象により熱的な暴走、いわゆる発火が起こる。リチウムイオン電池には、安全性を確保するために保護回路が必ず設けられているが、前述のスマートフォンの事故の原因とされた内部短絡は、保護回路では回避できないため、設計や工程管理とともに内部短絡に対する電池自体の耐性の評価が極めて重要となる。

筆者らはこれまで、内部短絡の耐性を評価する手法について種々報告し⁴⁻¹⁰⁾、JISで規定される強制内部短絡試

験や、UL (Underwriters Laboratories) の提唱するBlunt Nail試験¹¹⁾、加えて釘刺し試験を比較しそれぞれの長所短所を検討してきた。ここで釘刺し試験は、実際に釘が刺さることを想定した試験ではなく、電池に釘(導電性物質)を挿入することで、簡便に内部短絡を模擬する試験として行っているが、これまでの検討から、試験条件を制御する困難さが明らかになってきた。本稿では、これまで詳細に検討してきた釘刺し試験法における知見をまとめるとともに、そのさらなる課題について議論する。

2. 内部短絡耐性を評価する試験方法

2.1 強制内部短絡試験

電池の内部短絡耐性を議論する上で、図2に示すJIS C8714やIEC62133に規定されている強制内部短絡試験は基準となる。強制内部短絡試験とは、電池内に導電性の異物が混入した場合を想定し、満充電した電池を分解して電極群を取り出し、図2に示すような金属片を電極間に挟んで圧力を加え内部短絡を起こさせる方法であり、現実には起こり得る事象を踏まえてかつ、電極1層の短絡を実現する意味で良い方法といえる。しかし、種々の強制内部短絡を模擬する試験結果をまとめた表1に示すように、筆者らが行った場合は、他の方法に比べ再現性が低かった。これは満充電した電池を分解して電極間に金属片を挿入し、再び巻き戻して加圧するという方法は、熟練した技能を要するためと思われる。また、電極活物質の塗工膜の厚さが厚い電池の場合では、金属片が塗工膜中に埋もれてしまい、短絡しないケース等も見受けられ、試験結果をどう解釈するかが問われる。

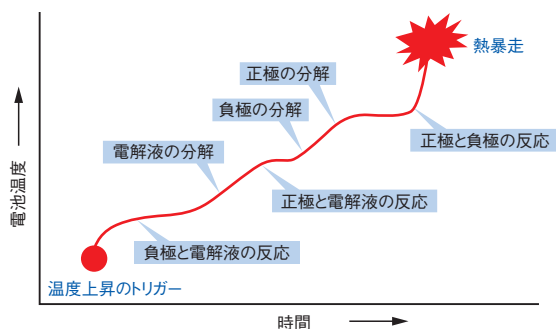


図1 熱暴走の模式図

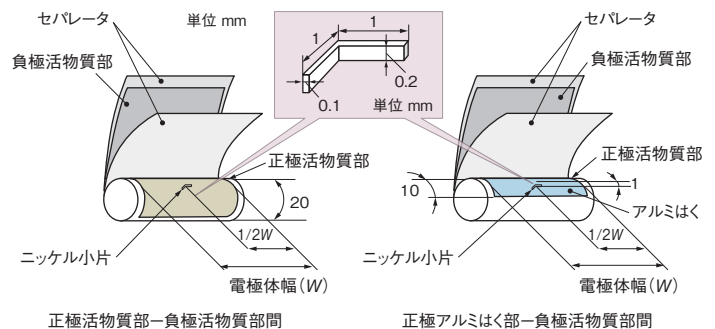


図2 JIS C8714の強制内部短絡試験

表1 強制内部短絡試験の結果

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

○：熱暴走なし，×：熱暴走あり

2.2 Blunt Nail試験

Blunt Nail試験は、図3に示す先端の丸い釘で、電池を加圧してセパレータを破壊し、電極同士の短絡を起こさせる試験で、簡便に試験できる利点がある。また、表1からもわかるように再現性が高い。しかしながら、Blunt Nail試験は、0.1mm/sの速度で加圧し、ある一定の電圧降下がみられた時に試験を停止するという手順から、電極1層の短絡を実現することや、内部短絡の程度をコントロールすることは現実的に困難である。加えて、最近増えているラミネート型の電池では、ラミネート層を破って釘が内部に挿入されてしまう場合もあり、この場合はセパレータの破壊による電極同士の短絡ではなく、釘を介した短絡も含まれるため、試験結果の解釈が難しい。この解決策としては、導電性のないセラミック製のBlunt Nailを用いた試験が考えられ、現在検討中である。

3. 釘刺し試験の課題

釘刺し試験は、前述のように試験条件の設定がこれまで述べてきた試験の中で最も困難である。たとえば表1からもわかるように、釘刺し速度により結果が全く異なってしまうからである。これは、市村¹²⁾が図4に示す内部短絡のモデルで、内部短絡抵抗と電池の内部抵抗が等しい時に最も発熱が大きいと予測しているように、速度が遅いほど微小短絡状態が長く発熱が大きいと推定できるためである。実際図5に示すように、同一仕様の電池を2つ並列に並べた電池の一方を釘刺しし、回路に流れる電流値を測定して、電池内に侵入している釘の表面積で規格化したところ、図6のように釘刺し速度の遅い試験で電流密度が高くなり、熱暴走に発展していることが確認できた⁹⁾。このことは取りも直さず、釘の先端形

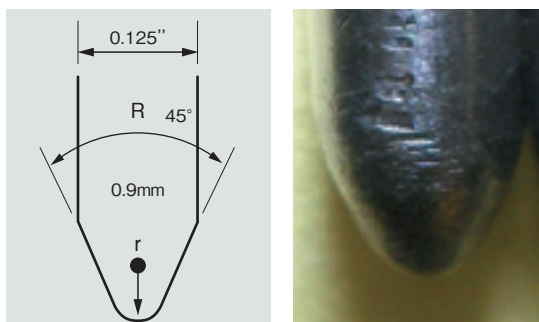


図3 Blunt Nail試験の釘の形状

状や材質によっても試験結果が異なることを示しており、これらのことが試験機関によって結果が異なる原因になっていると思われる。また、釘刺しにより多層の正負極が短絡する場合は、それが実際に起こり得る短絡に比べ、危険性を過大に評価してしまう可能性や、短絡電流が集中せず釘を通過してしまうことで、逆に危険性を過少に評価してしまう可能性もある。

以上のように、釘刺し試験には種々の課題があるにもかかわらず、その簡便さは魅力であり、試験を工夫する

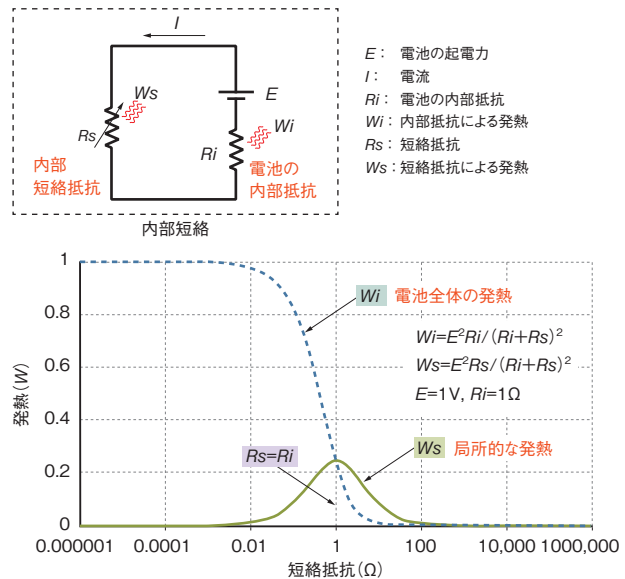


図4 内部短絡のモデル図

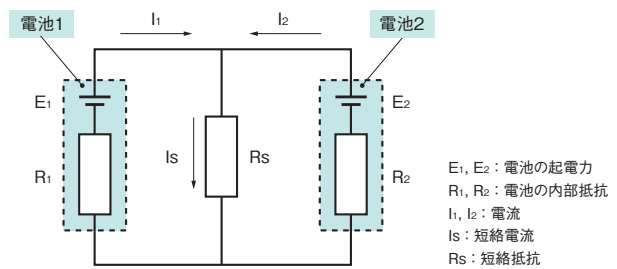


図5 電池並列接続時の内部短絡回路

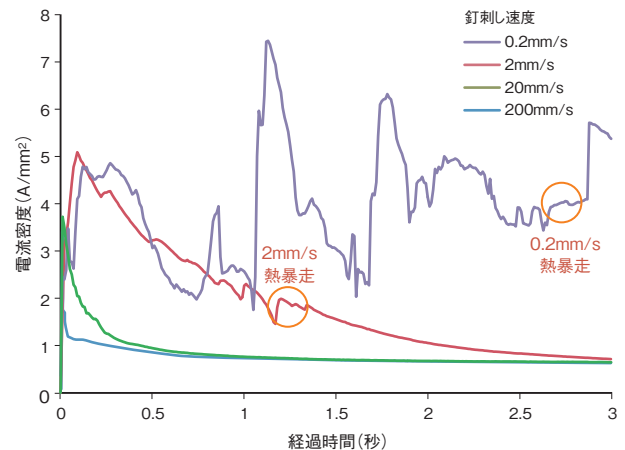


図6 電流密度比較（速度依存性）

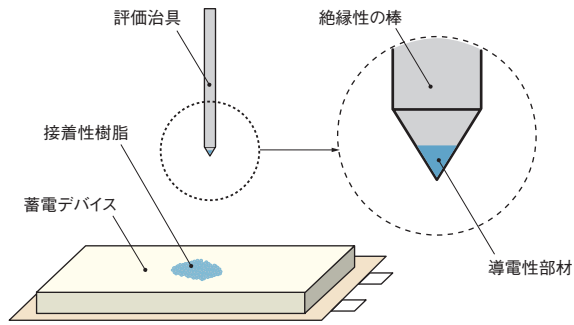


図7 セラミック釘刺し試験の模式図

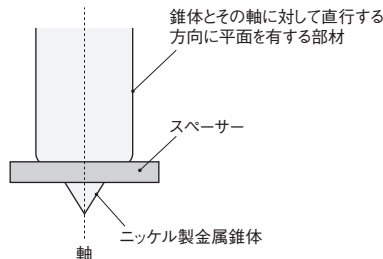


図8 ミツバチネイル短絡試験治具の模式図

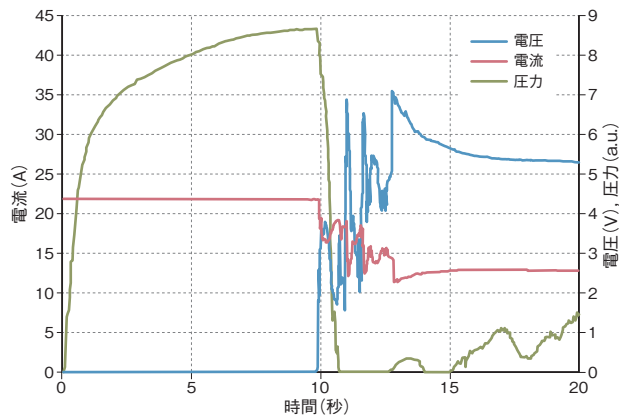


図9 0.2mm/s 釘刺し試験におけるデッドタイムの存在

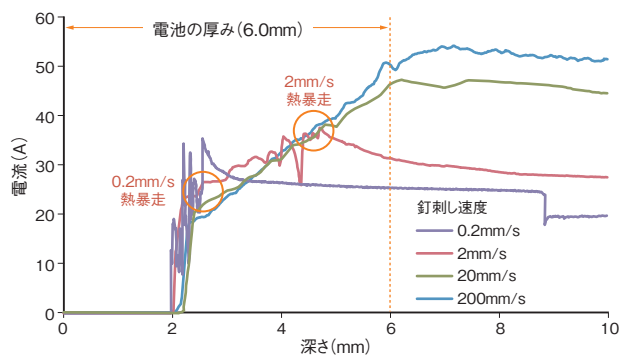


図10 釘の深さと回路に流れる電流の関係

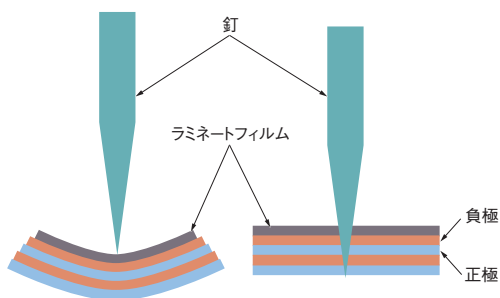


図11 釘刺し試験におけるデッドタイムのイメージ

ことでより実効性の高い試験を実現できる可能性がある。その一つが、電極1層の短絡の試みである。

電極1層の短絡を実現するため、これまでいくつかの方法が提案されている。1つは図7に模式的に示すような、先端のみが金属のセラミック釘を用いた試験である¹³⁾。また、図8に模式的に示すような治具を用いた試験（ミツバチネイル短絡試験）も提案されている¹⁴⁾。これらの試験では、釘刺しにおける導電性材料の部分を一部に限ることにより、単層の釘刺しを実現しようとするものである。

一方、筆者らの行った釘刺し試験の結果から、図9に示すように0.2mm/sの速度で釘刺し試験を行うと、釘が電池表面に到達してから短絡するまでには約10秒のデッドタイムが存在し、距離に換算すると約2mm沈み込む間短絡が起こらない。このデッドタイムは、釘刺し速度により異なるが、深さに換算するといずれの場合も約2mmであることがわかる⁹⁾(図10)。また電池にかかる圧力の測定より、釘が電池表面に到達してから短絡するまで圧力が増加し続け、短絡と同時に圧力が低下している。以上のことから、図11に模式的に示すように、釘が電池外装を貫通して電極に刺さるには一定の圧力が必要で、その圧力を超えると一気に深くまで刺さってしまうものと理解できる。筆者らの試験結果からすると、短絡と同時に2mm程釘が刺さる計算になり（釘の材質、形状に依存するため一般化はできないが）、通常の釘刺し試験で単層の短絡を実現するのは困難であることが予想される。これはセラミック釘刺しの場合でも同様と考えられ、金属による短絡は単層に限られても、セラミック部分の挿入により、他の部分で正負極が接触する可能性は排除できない。他方、ミツバチネイル短絡試験ではスペーサーの大きさと金属錐体の形状を最適化する必要があるが、電池の圧壊が起こらない圧力の範囲で錐体先端に電池外装を貫通して電極に刺さるに十分な圧力を供給でき、錐体の高さの調整で最外周に限った単層の短絡を実現できる可能性があると考えられる。今後、より詳細な検討を行い、実効的な釘刺し試験法の確立を目指したい。

4. おわりに

電池の内部短絡は、保護回路で回避することができないため、その耐性を評価する手法が極めて重要である。筆者らは、今後とも実効的な手法の確立を目指し検討を進めていきたい。

〔参考文献〕

- 1) 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, 2017.5.15
- 2) <https://news.samsung.com/global/infographic-galaxy-note7-what-we-discovered>, 2017.5.15
- 3) <https://news.samsung.com/us/Samsung-Electronics-Announces-Cause-of-Galaxy-Note7-Incidents-in-Press-Conference>, 2017.5.15
- 4) 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, pp.8~13, 2010.6
- 5) 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, pp.52~56, 2011.6
- 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.23, pp.38~41, 2012.6
- 7) 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, pp.73~77, 2013.6
- 8) 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, pp.67~71, 2014.6
- 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.26, pp.70~74, 2015.6
- 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.27, pp.49~52, 2016.6
- 11) https://www.master-instruments.com.au/files/knowledge-centre/transportation/battery-safety-and-testing/ul_presentation_battery_safety_testing.pdf
- 12) Masahiro Ichimura : Proceeding of the 29th international Telecommunications Energy Conference, 39-1, pp.687~692, 2007.9
- 13) 野村, 加藤, 矢田 : 特開2010-250954, 蓄電デバイスの評価方法及び評価治具
- 14) 加門ほか : 第57回電池討論会講演要旨集, p.215, 2016



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
電気化学会会員



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

Synopsis

The Challenge of Nail Penetration Method for Safety Assessment of Lithium Ion Batteries

Masayasu ARAKAWA

Takefumi ISOBE

Thermal run away can be caused in lithium ion batteries when temperature increase in them by some reasons leads to a series of chemical reactions which in turn increase temperature. Especially, internal short circuit is the most dangerous event because it can't avoid with protection devices. Therefore, the evaluation methods for tolerance against the internal short circuit is very important as well as cell design and process control for the safe lithium ion batteries. In this report, we summarize our report on nail penetration method and discuss about the challenge of nail penetration method for the safety assessment of lithium ion batteries.

The nail penetration test is very difficult to fix the test condition. For example, result of the nail penetration test can be different completely by penetration speed, figure of nail tip and material of nail. However, the nail penetration test is attractive because of its easy operation and it can be more effective test by some ideas. "Honey bee sting short circuit" test is one of the candidates to realize single layer short circuit though it needs to optimize the dimension of spacer and figure of nail tip. We are planning to establish the simple and effective evaluation method for tolerance against internal short circuit by the nail penetration test.