

②1 リチウムイオン電池の安全性評価試験における発生事象について

自動車安全研究領域

※松村 英樹 松島 和男

1. はじめに

近年、リチウムイオン電池を搭載した電気自動車等が使用され始めている。この電池については、小型民生機器において、発熱や発火の事故が報告¹⁾されている。これは、何らかの原因により電池内部の特定部が発熱し、その発熱が電池内部の反応を引き起こして更なる発熱を招き、電池全体が温度上昇して発熱・発火・発煙などを引き起こす「熱暴走」と呼ばれる現象が原因と考えられる。自動車に使用されるリチウムイオン電池についても、熱暴走現象を把握しつつ、安全性を評価する方法を早急に確立し、車両の安全が確保されるよう措置していく必要がある。

本報告では、リチウムイオン電池搭載車両の基準策定のための基礎資料を得ることを目的として、単セルに対してリチウムイオン電池が熱暴走に至る要因(外部加熱、過充電)を模擬した加熱試験、過充電試験を行い、熱暴走に至る条件や熱暴走時の状況の把握と定量的データの取得、更に、釘刺し試験により、熱暴走時に発生するガスの成分分析を行った結果について報告する。

2. 試験セル

今回の試験では、リチウムイオン電池に使用されている代表的な4種の正極材料により試験セルを製作した。これらのセルは、正極材料以外のセル材料(負極、セパレータ、電解液)及びセル構造を同一とした。図1にセルの外観を示す。正極材料は、マンガン酸リチウム、ニッケル-コバルト-マンガン酸



図1 セルの外観

リチウム、リン酸鉄リチウム、コバルト酸リチウムを使用した。以後、これらを LMO、LNCM、LFP、LCO という。また、負極材料は天然黒鉛を使用し、電解液は六フッ化リン酸リチウムを使用した。セパレータは、ポリオレフィン系の材料を使用した。セル構造は、積層型アルミラミネートとし、その寸法は長さ 210mm、幅 118mm、厚さ最大 9.5mm、セパレータの厚さは 25 μ m とした。電池の容量は 15Ah とし、LMO、LNCM、LCO を 4.2V、LFP を 4.0V で充電した。

3. 加熱試験

3. 1. 試験概要

本試験では、リチウムイオン電池の単セルに対して、ヒータによる加熱試験を行い、セル表面の温度及び噴出したガスの温度を測定する。また、4種の正極材料のセルでの発生事象の相違点を把握する。これらの結果から、車両火災時に数百度の高温状態に曝される²⁾リチウムイオン電池が熱暴走を起こす可能性について検討する。

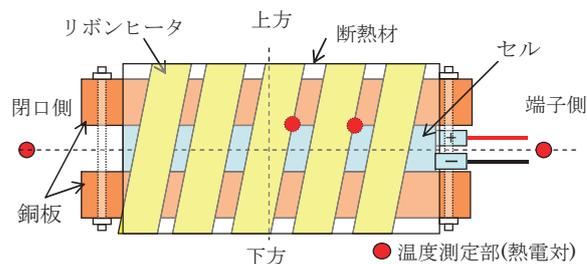


図2 加熱試験構成 (側面図)

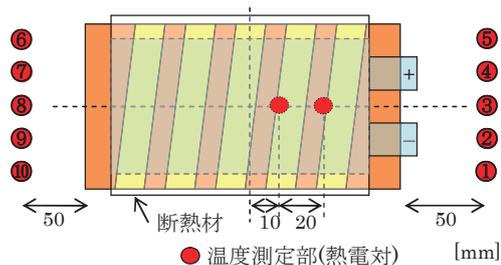


図3 加熱試験構成 (上面図)

3. 2. 試験方法

図2及び図3に本試験の試験構成を示す。本構成では、実際の使用状況を模擬するため、単セルを銅板で挟んだ。そして、加熱のためのリボンヒータをそれらの上から巻き、入力した熱を保持してセルの温度上昇を効率的に行うために、リボンヒータを含めて全体を断熱材で巻いた。図2及び図3にセル表面の温度を測定する熱電対の設置位置を示す。セル表面の温度測定の熱電対は、セル中央から10mmと30mmの位置に設置した。また、セルから吹き出すガスの温度（以後、セル周囲でのガス温度という）を測定するため、図3に示す位置に熱電対(①から⑩)を設置した。同時に試験状況を撮影し、端子電圧も測定した。初期充電条件は、各々のセルにおいてSOC(State of charge)を100%とした。加熱パターンは、室温から100℃まで上昇させ、30分間100℃を保持後、熱暴走が発生するまで1分で5℃を目標に昇温させた。

3. 3. 試験結果

100℃からの昇温開始時刻をスタートとし、スタートから3分～11分間に各セルで緩やかな発煙が確認された。これは、電解液が加熱されてガス化し、セル内部の圧力の高まりにより噴出したと考えられる。その後しばらくして、LMOでは13秒間程度煙の激しい噴出が発生した。また、LNCM及びLCOでは、穏やかな発煙後に数秒程度、激しい火炎が発生した。一例として、図4にLNCMの場合の火炎発生状況を示す。一方、LFPでは、発煙後に煙の噴出が増加したが、その噴出状態はLMOと比較して緩やかであった。

図5にLMOのセルの表面温度、セル周囲でのガス温度、端子電圧、雰囲気温度の測定結果を示す。スタートより約10分後に端子電圧が低下し始め、約16分間かけて電圧が約1.6Vまで低下した後、急激に0V近くまで降下した。他のセルについても、ほぼ同様の現象となり、急激に降下し始める直前の端子電圧は、LNCMで約2.7V、LFPで約3V、LCOで約2.7Vであった。

これらのセルにおいて、この急激な電圧降下の直後にセル表面温度及びセル周囲でのガス温度が急激に上昇しており、端子電圧の急激な降下の前後に熱暴走と見られる現象が発生したと考えられる。なお、熱暴走の開始時点を特定するのは困難であった



図4 加熱試験の状況の一例(LNCM)

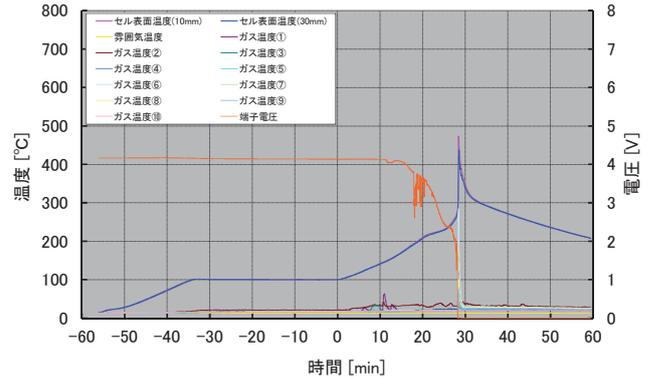


図5 加熱試験の測定結果(LMO)

表1 加熱試験の測定結果のまとめ

正極材料	試験時のセルの現象	熱暴走開始と見られる時点のセル表面温度 [°C]		最高温度 [°C]		
		10 mm	30 mm	10 mm	30 mm	周囲ガス
LMO	発煙	283	273	474	437	285
LNCM	発煙 発火	242	238	429	402	536
LFP	発煙	186	186	267	254	141
LCO	発煙 発火	188	184	527	443	631

め、端子電圧が急激に降下した時を「熱暴走開始と見られる時点」とした。

加熱試験の測定結果のまとめとして、試験時のセルの現象、熱暴走開始と見られる時点のセル表面の温度、セル表面及びセル周囲でのガスの最高温度の測定結果を表1に示す。

3. 4. 考察

リチウムイオン電池が外部加熱されると、電池内部で正極材料、電解液、負極材料が単独及び相互に発熱反応^[3]を起こす。この反応熱と外部加熱によりセパレータが熔融^[4]して電極が短絡し、短絡時のジュール熱により熱暴走に至ると考えられる。正極材料により熱暴走開始と見られる時点のセル表面温度が異なるのは、正極材料の熱安定性^[5]に起因する

と考えられる。

表 1 より、熱暴走開始と見られる時点のセル表面温度は、184℃から 283℃であった。一方、我々の行った車両火災の実験²⁾において、駆動用蓄電池の設置想定部分の温度の継続時間の平均（指標の温度以上となる時間）は、150℃以上で約 28 分、200℃以上で約 24 分、250℃以上で約 20 分、300℃以上で約 18 分であり、350℃以上についても数分から数十分間継続した。今回の試験と車両火災時とは熱の入力の方法などが異なり、また、電池の構造等も実際には様々であるため単純に比較はできないが、我々の行った実験²⁾から車両火災時の温度は、熱暴走の開始温度よりも高くなるとともに数十分程度継続するため、これらの正極材料のリチウムイオン電池が搭載された車両が火災に遭遇した場合、リチウムイオン電池が熱暴走に至る可能性があると考えられる。

表 1 より、セル表面及び周囲のガス温度の最高温度は、熱暴走開始と見られる時点のセル表面温度を上回る場合が多かった。また、車両火災では、電池パック全体が熱せられているため、各セルが熱暴走を起こしやすい状態になっていると考えられる。そのため、1つのセルが熱暴走に至った場合、そのセルの発熱や噴出したガスの熱によって、その周囲のセルも熱暴走に至る可能性がある。このように連鎖的にセルが熱暴走した場合、発生したガスの噴出のタイミングが一致し、多量のガスによる電池パック内部の圧力上昇により、電池パックが破裂することも懸念される。

4. 過充電試験

4. 1. 試験概要

本試験では、4種類の正極材料のリチウムイオン電池セルを過充電状態とし、熱暴走発生の有無、熱暴走現象（セル表面温度、セル周囲でのガス温度、各正極材料での現象の差異）を把握することを目的とする。

4. 2. 試験方法

本試験は、図 2 及び図 3 において示した加熱試験時の構造からリボンヒータと断熱材を取り去り、銅板をベークライトに変更した構成とした。また、セルの表面温度の測定位置は、図 2 及び図 3 と同等とした。セル周囲でのガス温度の測定位置（①から⑫）を図 6 に示す。SOC100%まで充電した供試セルに 3C に当

る 45A の定電流で過充電した。過充電のスタート後は、熱暴走発生まで充電し続けた。試験の安全確保のため、目視により激しい発煙又は発火を確認した直後に手で充電を停止した。

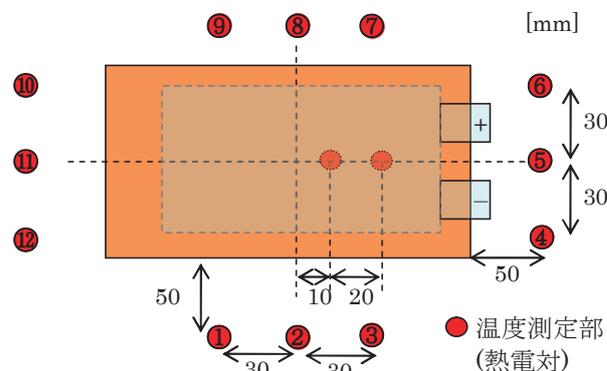


図 6 過充電試験構成（上面図）

4. 3. 試験結果

過充電試験の結果のまとめを表 2 に示す。LNCM 及び LCO では発煙後に発火した。また、LMO では激しい発煙が発生した。LFP は穏やかな発煙のみとなった。

表 2 過充電試験の結果のまとめ

正極材料	試験時のセルの現象	熱暴走開始と見られる時点のセル表面温度 [℃]		最高温度 [℃]		
		10 mm	30 mm	10 mm	30 mm	周囲ガス
LMO	発煙	103	101	555	519	504
LN CM	発煙 発火	105	110	606	559	712
LFP	発煙	109	110	179	173	24
LCO	発煙 発火	110	109	317	244	999 以上 *1

*1:計測可能な上限を超えたため、測定不能

4. 4. 考察

一般に過充電時の電池内部では、始めに電解液と負極との還元反応が起こり、電解液の熱分解、電解液と正極との酸化分解、負極の熱分解、正極の熱分解、最後にセパレータの熔融流動による内部短絡の順で反応が進むとされている⁶⁾。

今回の結果では、LFP を除き、熱暴走時にはセル表面が高温になるとともに高温の煙又は火炎が発生した。そのため、これらを正極材とするリチウムイオン電池が過充電状態になった場合、車両火災を引き起こす危険性があると考えられる。また、セル表面温度が高温であり、発生するガスも高温であることから、連鎖的なセルの熱暴走による電池パック

の破裂についても懸念される。

このことから、リチウムイオン電池の使用においては、いかなる場合にも過充電を防止する機能が確実に作動することが重要であり、過充電防止機能の不具合時には速やかにそれを検知し安全を確保することが必要と考える。

5. 釘刺し試験

5. 1. 試験概要

リチウムイオン電池は、様々な電池材料を使用しているため、発生するガスも多様であると考えられる。本試験は、熱暴走時に発生するガスの分析を行い、そのガスの可燃性及び有毒性について調査することを目的とする。

5. 2. 試験方法

本試験は、ガス分析を行うため、アルゴンを満たした小型チャンバー内で行った。釘を刺す位置はセルの中央とした。なお、小型のチャンバー内で試験を行うため、設置スペースの関係により、セルをベークライト等で挟まずに試験を行った。

5. 3. 試験結果

表3に釘刺し試験で発生したガスの成分分析結果を示す。なお、LMO及びLFPでは、釘刺しにより熱暴走が起きていないか又は電池全体に発熱反応が拡大しなかったため、分析に必要なガス量を回収できなかった。

表3 ガスの成分分析結果

試料名 分析成分	LMO [L]	LNCM [L]	LCO [L]	LFP [%]
水素 (H ₂)	—	21	10	0.16
一酸化炭素 (CO)	—	9.8	4.9	< 0.1
二酸化炭素 (CO ₂)	—	9.2	12	0.10
フッ化水素 (HF)	0.00022	0.011	0.014	0.019
合計検出量	0.0015	43	30	—
ガス発生全量	—	49	35	—

5. 4. 考察

本結果から、多量に発生している可燃性のガスとして、水素の発生が確認された。また、有毒性のガスとして、一酸化炭素とフッ化水素の発生が確認された。これらのことから、熱暴走により発生したガスが車室内に滞留して、それらの濃度が高くなると、車両の火災や爆発、乗員が避難できなくなる事態等が懸念される。従って、発生したガスを適切に車室外へ排出させることや車室内に滞留させないことなどについて、検討と対策が必要と考える。

6. まとめ

本報告では、リチウムイオン電池搭載車両の基準策定のための基礎資料を得ることを目的として、加熱試験、過充電試験、釘刺し試験を実施した。

加熱試験の結果より、今回試作したリチウムイオン電池と同じ正極材料のリチウムイオン電池を搭載した車両が火災に遭遇した場合、リチウムイオン電池が熱暴走に至る可能性があり、1つのセルに熱暴走が発生することにより、他のセルが連鎖的に熱暴走に至り電池パックが破裂することも懸念される。

過充電試験の結果より、リチウムイオン電池が過充電された場合には、車両火災に繋がる危険性や連鎖的なセルの熱暴走により電池パックが破裂する懸念があることが示され、これらを防止するためには、過充電防止機能がいかなる場合にも確実に作動することが重要であり、その機能に不具合が発生した場合には速やかにそれを検知し安全を確保することが必要と考える。

ガス分析の結果より、可燃性の水素並びに有毒な一酸化炭素及びフッ化水素の発生が確認された。これらのガスが車室内に滞留して濃度が高くなると、車両の火災や爆発、乗員への影響が懸念される。そのため、熱暴走時に発生したガスを適切に車外へ排出させることや車室内に滞留させないことなどについて、今後、検討と対策が必要と考える。

本調査は、国土交通省の2011年度の委託事業「リチウムイオン蓄電池搭載車両の安全性評価に関する調査・検討」により実施したものである。

参考文献

- [1] 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、「第一回資料1-7 事故の発生状況について」、2010
- [2] 松村ら；「駆動用蓄電池搭載車の安全性評価について」、交通安全環境研究所フォーラム2011
- [3] 鳶島ら；「最新リチウムイオン二次電池」、情報機構、2008
- [4] 前田ら；「自動車用リチウムイオン電池の安全性評価—環境試験法の調査—」、JARI Research Journal、第32巻、第6号、2010
- [5] 佐藤登、吉野彰監修；「リチウムイオン電池の高安全技術と材料」、シーエムシー出版、2009
- [6] 小松ら；自動車用リチウムイオン電池の安全性評価—電気的試験法の調査—」、JARI Research Journal、第31巻、第6号、2009