

C

リチウムイオン電池の安全性評価

リチウムイオン電池は、携帯電話やノートパソコンなどの携帯機器用小型電池に加え、EV、HEV、PHEVなどの車載用として、より高出力・大容量でより安全な電池の研究開発が進められている。また、大規模電力貯蔵用の大型セルとそれを組み合わせた大型モジュールなどの定置用蓄電池の開発も進められている。当社でも、これら電池の大容量化、長寿命化、安全性向上を目的とした研究開発分野で、電池内部の反応メカニズム解析手法として、CS-TEMを用いた物理解析や分子動力学を用いたCAE解析などに取り組んでいる。

一方で、リチウムイオン電池の利点である高いエネルギー密度がゆえに、ノートパソコン用電池の発火事故、車載用電池の発熱事故、航空機用電池の発火事故などが生じている。大型の電池では発熱や発火事故から大きな災害につながる危険も増すことから、種々の安全性試験規格が定められるなど、安全性の確保が重要視されている。本稿では、当社で取り組んでいる大型リチウムイオン電池の安全性評価試験技術について紹介する。



技術本部
高砂事業所
電池技術室

栗栖 憲仁

C-1 各種安全性試験規格の概説

リチウムイオン電池など二次電池の安全性試験規格の現状について概説する。二次電池の安全性試験には、想定使用条件での安全性を確認する信頼性試験と、濫用時の安全性を評価する濫用試験として、第1表に示すように種々の電氣的試験、機械的試験、環境試験がある。また用途に合わせ種々の規格試験が定められている。規格試験の主な項目を第2表に示す。

これらの安全性試験は、電池の用途に応じて試験規格が定められており、その代表例として、電池の航空機輸送時に適用される“国連の危険物輸送に関する勧告：UN3480”、電力貯蔵など定置用電池の基準に用いられた“電池工業会規格 SBA S 1101：2011”、車載用電池の認証規格となる“国連のバッテリー式電気自動車に係わる協定期則 UN 規則 No.100-2”などがある。

UN3480では、高度シミュレーション試験や温度サイクル試験などが規定されており、航空機輸送時の要件となっている。

SBA S 1101は、平成24年3月30日から平成26年3月31日に経済産業省が実施している定置用リチウムイオン蓄電池導入促進対策事業費補助金事業で蓄電池の安全基準に用いられており、この規格を基にしてJIS C 8715-2：2012が制定された。

車載用二次電池では、国連欧州経済委員会(UNECE)で検討されてきた“再充電可能エネルギー貯蔵システム(REESS)に関する規格 UN 規格 No.100-

2”が、自動車基準調和世界フォーラム(WP29)での採択を経て改定された。これを受けて、自動車の保安基準である“道路運送車両の保安基準の細則を定める告示(細目告示)”が改正されることとなり、猶予期間(3年)経過後の平成28年7月15日以降に形式を取得する自動車および電気自動車への改造車に搭載される原動機用の二次電池には、UN規格No.100-2が要件として適用される。

第1表 二次電池の主な安全性試験

	電氣的試験	機械的試験	環境試験
濫用試験	過充電試験 大電流充電試験 内部短絡試験 (強制内部短絡試験) 外部短絡試験	振動試験 衝撃試験 衝撃試験(落下試験) 貫通試験(釘刺し試験) 圧壊試験 水中投下試験	熱衝撃試験 低圧暴露試験 暴露試験 加熱試験 結露試験 類焼試験
信頼性試験		衝撃試験 振動試験	温度サイクル試験 減圧試験 結露試験

第2表 規格試験の主な試験項目

電氣的試験	機械的試験	環境試験	機能安全性試験
外部短絡試験 過充電試験 強制放電試験 絶縁抵抗試験	圧壊試験 衝撃試験 衝撃試験 振動試験 落下試験	温度サイクル試験 減圧試験 加熱試験 火災暴露試験 結露試験	外部短絡保護試験 過充電電圧保護試験 充電時過熱保護試験 過放電保護試験 過大電流保護試験

C-2 各種安全性試験

当社では、第1表に示すような濫用試験、信頼性試験および第2表に示すような規格試験を実施している。顧客の要望仕様に沿って方案を検討し、試験体仕様に合わせた治具を製作して試験している。次に当社で行っている主な試験の設備と技術を紹介する。

2-1 大型電池試験用設備

リチウムイオン電池はエネルギー密度が高いために、異常時に発熱、漏液、発煙、破裂、発火などに至る場合がある。このため、異常事象を評価するためには、換気設備と試験中および保管中の電池の状態

を外部から確認できるモニタリング装置を備えたチャンバーなどの専用の実験棟が必要となる。当社では、数十Ahの大型電池の評価を行うため、主に単セルの評価を行う小型実験棟（キュービックチャンバー）と組電池の評価を行う大型実験棟（ドームチャンバー）を有しており、各種試験を行っている。



2-2 釘刺し試験および圧壊試験

電池工業会指針（SBA G 1101-1997）やFreedom CAR/SAE J2464、中華人民共和国自動車業界標準（QC/T743-2006）などに準拠した内部短絡試験の一種である釘刺し試験および機械的試験の一種である圧壊試験を行っている。釘刺し試験では釘材質や釘刺し速度、釘刺し深さ、釘刺し位置などを顧客仕様に沿って設定している。また圧壊試験では、加圧板形状、圧壊速度、圧壊方向、雰囲気温度などの条件変更にも対応している。さらに、その場での観

察、ビデオ録画や、電池温度、電圧変化などの記録も行っている。

2-3 過充電試験

過充電試験の模式図を第2図に示す。小型実験棟もしくは大型実験棟内に試験体である電池とビデオカメラを設置し、実験棟外部に直流電源、データロガーを配置して試験時の電圧、電流、温度、画像などの記録を行い、UN勧告試験などの規格試験および破裂・発火に至るまで過充電を行う限界性試験（濫用試験）を実施している。

2-4 外部短絡試験

外的にショートさせた時の安全性評価として単セルおよび組電池の外部短絡試験を行っている。接続外部抵抗例としては、3～10mΩ、30mΩ、50mΩ、100mΩなどがある。当社設備を第3図に示す。

2-5 温度試験

リチウムイオン電池の安全性試験で実施される各種の温度試験例を第4図に示す。電池が低温／高温を繰り返す環境で保持された場合や、短時間に極端な温度変化を受けた場合の安全性を評価する試験である。試験規格により試験条件が異なるが、+70～150℃の高温槽と-70～10℃の低温槽の2ゾーンダンパー切替方式の冷熱衝撃試験機を用いて、5～10分程度の短時間での温度移行に対応している。

2-6 落下試験

落下試験装置は、大型実験棟（ドームチャンバー）に設置している。規定される高さから、角、辺、面など任意の向きでコンクリートなどの床面に自由落下させて耐久性を評価する。質量100kgまで、落下高さ5mの落下試験が行える。

2-7 安全性試験時の発生ガス分析

安全性試験時に発生するガスの全量回収分析にも対応している。回収したガスは、発生量の測定ならびに成分分析を行い、各成分ガスの総発生量を推定することができる。

第5図に安全性試験時の発生ガス回収実施例を示す。小型試験容器中に試験体である電池を設置し、釘刺し試験などの安全性試験に供する。試験容器はあらかじめArなどの不活性ガス雰囲気とすることで、イベント発生時にも燃焼することなく発生したガスを全量回収して分析に供することができる。第3表にガス分析の装置、分析成分を示す。

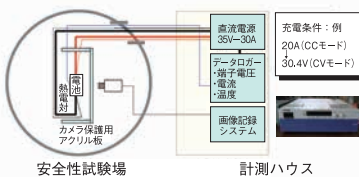
発生ガス量が多く小型試験容器内で安全性試験が実施できない大容量セルや組電池は、大型実験棟（ドームチャンバー）で安全性試験を実施している。その際に発生したガスは、全量回収できないが、発生ガスの成分分析はガス吸引装置を使用することで実施可能である。ガス吸引装置を使用したガス回収の例を第6図に示す。

第2図 過充電試験

過充電試験の規格例

規格	試験条件
UN38.3	連続充電電流の2倍、充電電圧の2倍で24時間充電
UL1642	3C、20±5℃、7時間
IEC62660-2	BEV1t、HEV5tで最大電圧の2倍もしくはSOC200%
JIS C 8712	充電電流、製造業者推奨値、定格容量の250%

・セル、モジュールの対応が可能



第3図 外部短絡試験

外部短絡試験の規格例

規格	試験条件
UN38.3	100mΩ、55±2℃
UL1642	80±20mΩ、20±5℃、55±5℃
IEC62660-2	5mΩ以下、室温
SAE2464	Hard short 5mΩ以下、Soft short 10mΩ以下、25±5℃

・セル、モジュールの対応が可能



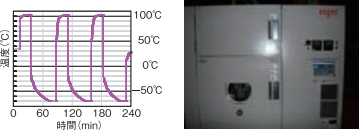
・接続外部抵抗例
3～10mΩ、30mΩ、50mΩ、100mΩ

第4図 各種温度試験

温度試験の規格例

規格	試験条件
UN38.3	75±2℃(6時間以上) / -40±2℃(6時間以上)
UL1642	70±3℃(4時間) → 20±3℃(2時間) → -40±3℃(4時間) → 20±3℃ 10cyc
SAE2464	70±5℃ → -40±5℃ 5cyc (単電池各1時間、モジュール各6時間)

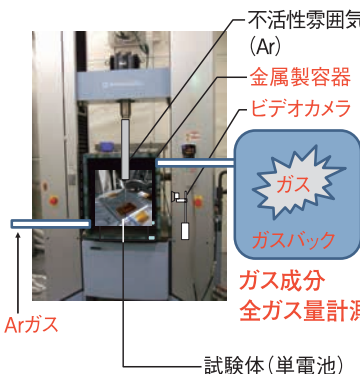
温度サイクル試験 冷熱衝撃試験装置 温度制御カーブ例



装置仕様

- ・広い温度制御範囲 高温+150℃～低温-70℃
- ・2ゾーン方式により短時間で温度移行可能
- ・高温ゾーン温度範囲 +70℃～150±2℃
- ・低温ゾーン温度範囲 -70℃～10±2℃
- ・試験槽内寸 W65×D46×H37 mm
- ・試料重量 10kg×2段

第5図 発生ガス回収技術

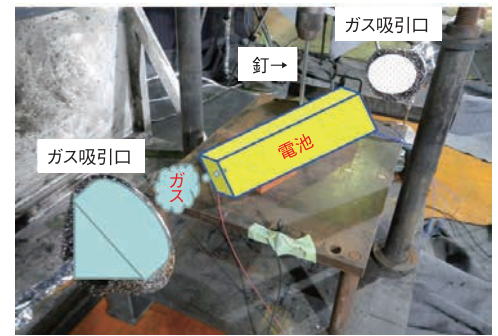


内部短絡試験(釘刺し試験)設備
(※特許開示2011-3513)

第3表 発生ガス回収分析

分析項目	分析内容
無機ガス定量分析 *GC-TCD法	H ₂ 、CO、CO ₂ 、O ₂ 、N ₂
有機ガス定量分析 *GC-FID法	低級炭化水素 / C1~C4:7成分 (メタン、エタン、プロパン、n-ブタン、i-ブタン、エチレン、プロピレン)
有機ガス定量分析 *GC-MS法	オプション分析:GC-MS 定性・半定量 (C5~CnHn等)
イオンクロマトグラフ	HF SO _x NO _x アンモニウム
ICP-AES	全P

第6図 大気解放下での発生ガス回収



2-8 充放電劣化評価試験

充放電試験装置は単セル用であり、試験電圧最大5V、試験電流値最大5A、100A、300A系3種、制御

周期/データサンプリング周期100msec、試験温度-30~60℃である。これにより、入出力特性や温度特性、サイクル特性、貯蔵特性の評価を行って、電池の基本特性評価を実施している。

C-3 安全性試験実施例

JIS C 8715-2:2012「産業用リチウム二次電池の単電池及び電池システム-第2部:安全性要求事項」に基づく試験実施例を次に紹介する。

3-1 過充電試験

単電池を、0.2ItAの定電流で単電池製造業者が指定する放電終止電圧まで放電した。その後、放電した単電池を単電池の最大充電電流値で定電流充電し、上限充電電圧の120%に単電池の電圧が到達した時点で定電流充電を停止した。定電流充電を停止後、単電池の表面温度を継続して測定した。試験終了条件は単電池の表面温度が30分間で10℃以内の温度変化にとどまるまで、または周囲温度にほぼ一致するまでとし、異常の有無を確認した。

第7図に、市販リン酸鉄系角型単電池(電池容量

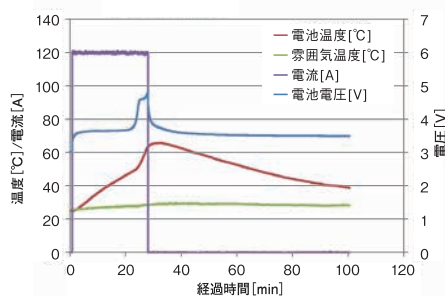
40Ah)の過充電試験の実施例を示す。過充電条件は最大充電電流値120Aで定電流充電され、上限電圧4.0Vの120%である4.8Vに到達時に充電を停止した。電池表面温度は最高65.9℃まで上昇したが、充電停止後は緩やかに低下し、破裂・発火に至る事象は認められなかった。

3-2 外部短絡試験

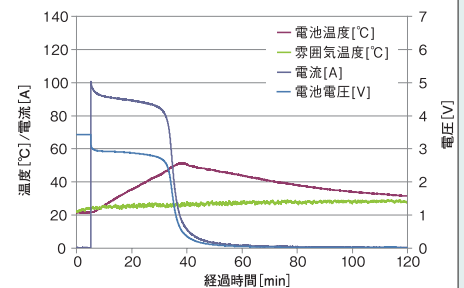
外部短絡試験の例では、正極端子および負極端子を総計 $30 \pm 10\text{m}\Omega$ の外部抵抗に接続して、単電池を短絡させた。試験終了条件は、6時間、または単電池の表面温度と周囲温度との差がその最大値の20%以下になるまでの時間のいずれか短い方の時間放置とし、異常の有無を確認した。

第8図に、市販リン酸鉄系角型単電池(電池容量40Ah)の外部短絡試験の実施例を示す。 $30.91\text{m}\Omega$ の外部短絡抵抗値で短絡した瞬間に0.3V程度の急激な電圧降下が生じたが、その後緩やかに電圧降下し、短絡開始から約27分経過後再び急激に電圧降下した。電池の温度は短絡後緩やかに上昇し、電池表面で最高51.3℃まで上昇したが、電流収束後に低下して破裂・発火に至る事象は生じなかった。

第7図 過充電試験実施例



第8図 外部短絡試験実施例



当社は、大型二次電池の安全性評価に対応した設備を有しており、種々の試験に対する顧客のご要望に対応してきている。大型二次電池のさらなる市場への普及にともなって、基準(強制規格)と標準(任意規格)の国際標準化が進められており、当社もそれらに応える体制を構築していく所存である。また当社は、電池試作も実施しており、たとえ

ば種々の電池材料を変えたときの安全性の比較評価試験を行っている。初期品とサイクル劣化後の安全性評価もでき、市場投入後を想定した安全性の評価も行える。今後は劣化解析技術に加え、寿命予測、安全性メカニズムに直接結びつくような材料解析技術の向上、開発を行って顧客のご要望に応えていきたい。