

内部短絡時安全性の定量的評価手法の開発

Quantitative safety evaluation for internal short-circuit

松崎 通弘* 増田 英樹* 佐々木 丈*

Michihiro Matsuzaki Hideki Masuda Takeshi Sasaki

Abstract

Safety evaluation when an internal short-circuit occurs is necessary for the guarantee of Li-ion battery quality. Nail penetration test is a method in order to evaluate the safety level of Li-ion cells. However, it's difficult to obtain the quantitative results because the evaluation is based on mere Hazard Level, such as gas venting, fire, rupture or nothing. Therefore, we invented the new nail penetration method named Voltage-regulated Internal Short-Circuit (VISC). VISC is different from the conventional nailing test in that constant voltage charging is applied during nail penetration and the short-circuit current can be precisely measured. In this paper, we report the quantitative safety evaluation method for internal short-circuit using VISC.

Key words : Lithium-ion battery, Internal short-circuit, Safety evaluation

1 はじめに

世界的なカーボンニュートラルの加速を受け、電動車の需要は急拡大の局面にあり、その駆動電源であるリチウムイオン電池には高エネルギー密度化のみならず、高い安全性が求められている。当社では、リチウムイオン電池の製品安全を最重要項目のひとつとしており、特に制御回路での対策が困難な内部短絡について、その高安全化技術の開発および模擬手法による安全性評価を進めている。

リチウムイオン電池の内部短絡事象を模擬する手法としては、釘や針を刺し込む手法（以下、「釘刺し試験」と略記する）¹ や電池内部に金属片を挿入し加圧する手法（以下、「FISC」と略記する）² が代表的である。いずれの手法も、評価の基準はハザードレベル

（発煙や発火発生の有無による評価）の確認であるため、同一のハザードレベルとなるセルについて定量的に安全性を比較することが難しいという課題がある。また、FISCは電池内部に意図的に異物を混入させる点で実際の内部短絡に近いが、大容量の電池を加工して供試品を製作する必要がある、安全性を考慮した上で試験を実施するには非常に手間がかかる。

そこで、実施の容易な釘刺し試験をベースとして、試験中に定電圧充電を併用する試験手法（以下、「Voltage-regulated Internal Short-Circuit」、すなわち「VISC」と略記する）を考案し、短絡電流による定量的な安全性評価をおこなったので報告する。

2 VISC 試験のコンセプト

Fig. 1 に通常の釘刺し試験と VISC 試験の模式図を示す。通常の釘刺し試験では電池内部でのみ短絡電流

* LIB 技術開発センター第一開発部

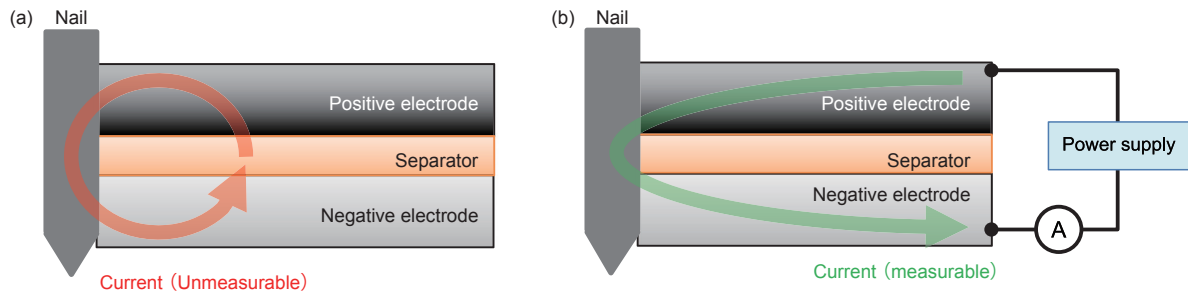


図1 通常の釘刺し試験 (a) と VISC 試験 (b) の模式図

Fig. 1 Schematic diagram of conventional nail penetration test (a) and VISC test (b).

が流れるため、短絡部に流れる電流を測定することはできない。一方、VISC 試験は外部電源により定電圧充電を併用して釘刺しする点において通常の釘刺し試験と異なり、短絡電流を取得することが可能である。

Fig. 2は短絡電流の測定原理を示す等価回路である。ここで、 I は直流電源からの供給電流、 I_{ch} はセルへの充電電流、 I_{sc} は短絡電流、 R_i はセルの内部抵抗、 R_{sc} は短絡抵抗である。本手法では釘刺し前から直流電源を用いて定電圧充電をおこない、充電電流が十分に垂下したときに釘刺しを実施する。釘刺しにより短絡が発生すると、直流電源からの供給電流はセルへの充電電流と短絡電流に分岐する。このときセルへの充電電流が十分に小さい場合、電源からの供給電流は短絡電流として近似することができる。例えば、容量が50 Ahのセルを4 Vで定電圧充電し、0.002 CA (0.1 A)まで電流が垂下したとする。この状態で釘刺しを実施し、0.4 Ω の短絡が発生した場合、短絡電流は10 Aである。一方、充電電流については、継続した定電圧充電によりOCVが低下しないため、0.1 Aを維持する。従って、直流電源から供給される電流は短絡電流と充電電流の和である10.1 Aとなり、短絡電流と同等になる。以上のことから、直流電源からの供給電流を取得することにより短絡電流を取得可能である。なお、直流電源における出力電流値の上限が短絡電流と比較

して小さい場合、端子間を定電圧に維持することができず、電圧が低下する。このとき、短絡部に流れる電流は、直流電源からの供給電流のみならず、測定不能なセル内部での放電電流が含まれるため、正確な短絡電流を取得できない。従って、測定可能な短絡電流値は直流電源における出力電流値の上限以下である。

また、得られた短絡電流から短絡抵抗や短絡部のジュール発熱を容易に計算可能である。

$$R_{sc} = V / I_{sc}$$

$$W_{sc} = V I_{sc}$$

$$J_{sc} = \int W_{sc} dt$$

ここで、 V はセルの端子電圧(充電電圧)、 W_{sc} は短絡部のジュール発熱(単位:W)、 J_{sc} は発熱量(単位:J)である。

本手法のメリットとしては、上述の通り短絡電流をはじめ、短絡抵抗や短絡部のジュール発熱を取得できる点にあり、定量的な安全性の比較評価が可能になる。また、短絡現象を理解する上においても短絡電流は重要な情報になると考えられる。一方、デメリットとしては定電圧充電状態での試験であるため、セルのSOCおよび電圧が低下しない点において、通常の釘刺し試験と比較して厳しい条件になりうる事が挙げられる。ただし、試験セルが大型セルであればセルのSOCや電圧低下の影響が軽微になると予想される。

以下ではVISC試験の有効性を検証するため、通常の釘刺し試験とVISC試験の比較、仕様の異なるセルのVISC評価、および、熱暴走閾値の取得を検討した結果を示す。

3 試験手法

3.1 VISC試験と通常の釘刺し試験の比較

定電圧充電を併用することによる不安全化の影響お

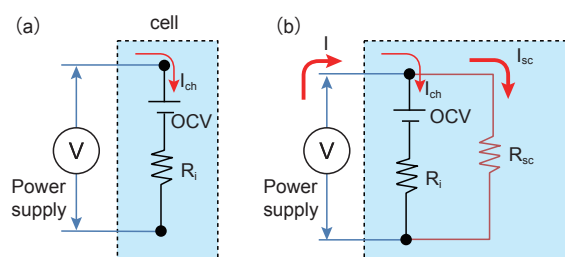


図2 釘刺し前 (a) および釘刺し時 (b) の等価回路
Fig. 2 Equivalent circuit of before nailing (a) and during nailing (b).

よび定量的な安全性比較の可否を検証するため、60 Ah級の大型セル2種（セルA1およびセルA2）について、通常の釘刺し試験およびVISC試験をそれぞれ実施した。試験条件をTable1に、試験のセットアップ図をFig.3に示す。VISC試験については直流電源を用いて定電圧充電をおこない、充電電流が0.1 A以下になった後に釘刺しを実施した。釘の速度は短絡電流の推移を詳細に調べるため、0.01 mm/secと低速の条件とし、セルが熱暴走に至るまで釘を動作し続けた。また、熱暴走が発生するまでの間、定電圧を維持して充

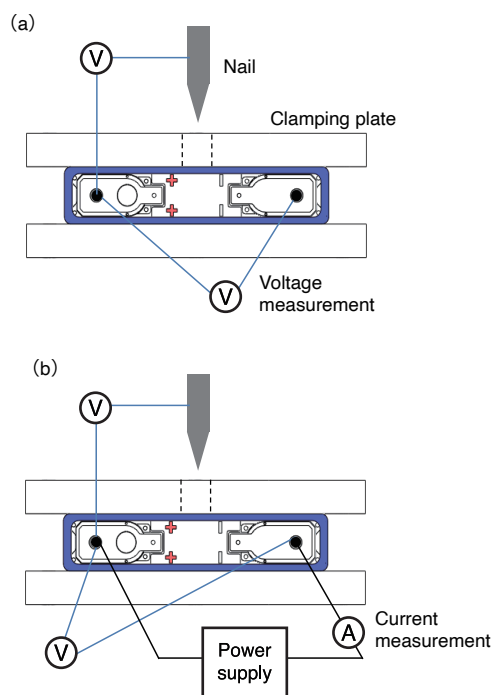


図3 通常の釘刺し試験 (a) および VISC 試験 (b) のセットアップ

Fig. 3 Test setup of conventional nail penetration test (a) and VISC test (b).

表1 通常釘刺し試験およびVISC試験の条件

Table 1 Test condition of conventional nail penetration test and VISC test.

	Conventional nail penetration test	VISC test
Cell SOC	100%	←
Nail Diameter/ Tip angle	5 mm / 30°	←
Nail Material	SUS304	←
Nail Speed	0.01 mm/sec	←
CV Charging during nailing	w/o CV Charging	4.25 V CV Charging

表2 セパレータの熱収縮径および引張強度

Table 2 Diameter and tensile strength of the separator.

	B1(Ref)	B2	B3	B4	B5
Heat shrinkage diameter ^{※1}	100	140	120	140	90
Tensile strength MD/TD ^{※2}	100/100	170/140	270/<10	240/<10	280/180

※1 Diameter of the hole when a soldering iron with a 2 mm diameter heated to 400 °C is pierced into separator

※2 MD: machine direction, TD: tensile direction

電するため、最大 200 A 出力可能な直流電源を用いた。

本試験では釘刺しの基準点として、釘が最外層負極に到達した時間を0秒と定義した。釘と最外層の極板との接触を検知する手法は、釘および正極もしくは負極間の電位を取得する方法が報告されており、本試験においても同様の手法を用いた³。

3.2 異なるセパレータを用いたセルのVISC試験

異なる仕様のセルの評価例として、熱的、機械的性能に差異がある5種類のセパレータを用いて試作したセル（セルB1～B5）について、VISC試験を実施した。セルB1に用いたセパレータを基準として、それぞれの熱収縮径および引張強度の相対値をTable2に示す。熱収縮径は400℃に加熱した直径2mmのはんだごてをセパレータに突き刺し、そのときの穴の径を測定することにより取得した。Table2より、各セパレータの特徴として、セルB2およびB4に用いたセパレータは熱収縮しやすい、セルB3およびB4のセパレータはTD方向の引張強度が小さい、セルB5のセパレータは熱収縮しにくく引張強度が大きいことがわかる。なお、セパレータ以外のセル設計はいずれのセルも同じである。

3.3 VISC試験による熱暴走閾値の取得

VISC手法の応用として、熱暴走閾値となる短絡部のジュール発熱の取得を検討した。具体的には、釘刺し中の短絡電流をモニタリングし、任意の短絡電流で釘を停止させ、その後の熱暴走発生の有無や熱暴走となるまでの時間を調べた。この試験を釘停止時の短絡電流をかえて複数回実施し、熱暴走の閾値となる釘停止時の短絡電流を調べた。

本手法のメリットは釘を停止させない前項の試験と比較して、実際の内部短絡に近い点である。3.1およ

び3.2の試験については釘を継続的に動作させているため、時間の経過に伴い釘刺しによる短絡層数が増え続ける。一方、本手法では釘停止以降、釘の動作に起因する短絡層数の増大は発生せず、局所的な短絡に対するセル安全性を評価している点において、内部短絡の実情に近い評価であると考えられる。

4 試験結果

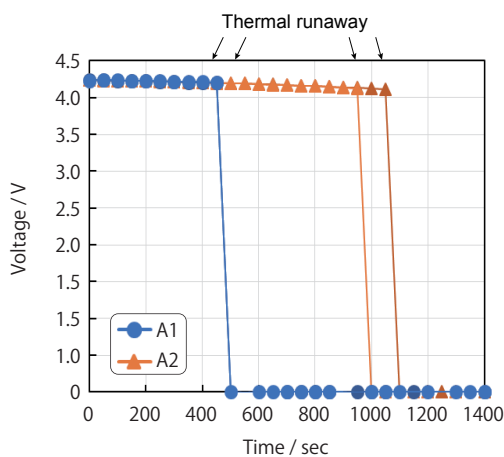
4.1 VISC試験と通常の釘刺し試験の比較

通常の釘刺し試験の電圧プロファイルを図4に、VISC試験の短絡電流プロファイルを図5に示す。通常の釘刺し試験においては電圧が急激に低下したときに、また、VISC試験においては短絡電流が急激に

増加したときに、熱暴走に至った。熱暴走までの時間は通常の釘刺し試験とVISC試験と同程度である。このことから、60 Ah級の内部抵抗の小さいセルにおいては定電圧充電の有無で安全性に大きな差異はないことが明らかになった。また、VISC試験においてセルA1およびセルA2を比較すると、熱暴走時の短絡電流の平均値に15 A程度の差異があった。これはジュール発熱に換算すると約60 Wの差異、総発熱量では40 kJの差異である。このようにVISC手法はこれまで得られなかった短絡電流をもとに、安全性を定量的に比較評価することが可能であると考えられる。

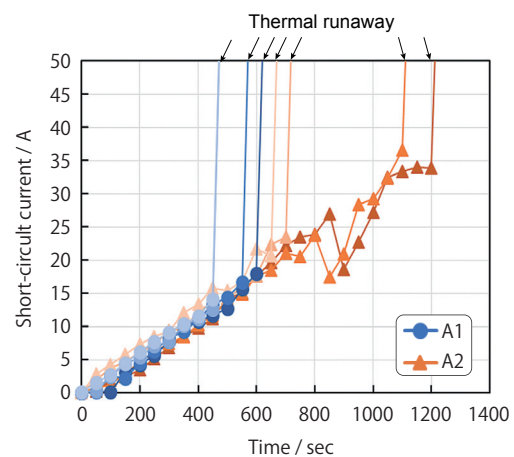
4.2 異なるセパレータを用いたセルのVISC試験

セパレータの異なる5種のセルについて、VISC試験により得られた短絡電流プロファイルを図6に示



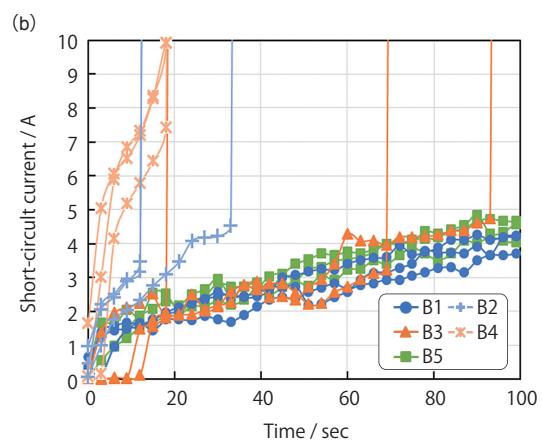
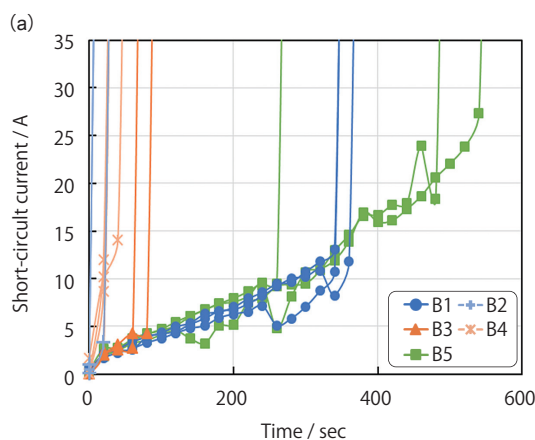
※ 0 sec is determined by the time when the nail touches to the outermost negative electrode.

図4 通常釘刺し試験の電圧プロファイル
Fig. 4 Voltage profile of conventional nailing test.



※ 0 sec is determined by the time when the nail touches to the outermost negative electrode.

図5 VISC試験の電流プロファイル
Fig. 5 Short-circuit Current profile of VISC test.



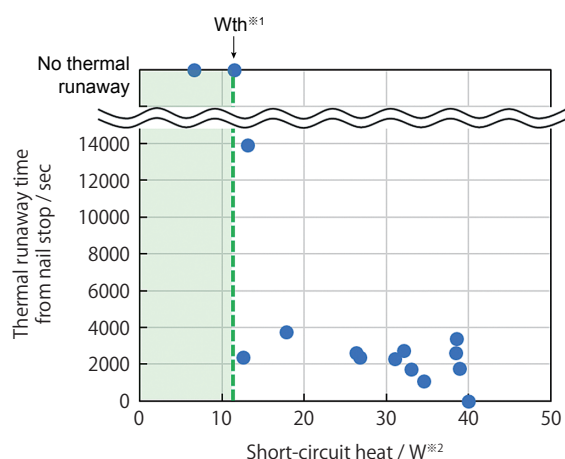
※ 0 sec is determined by the time when the nail touches to the outermost negative electrode.
※ (b) is an enlarged graph of (a).

図6 セパレータ違いセルの短絡電流プロファイル
Fig. 6 Short-circuit Current of the cells with different kind of separator.

す。熱収縮しやすいセパレータであるセル B2 および B4 においては短絡電流の傾きが大きい。これは同一の釘刺し深度における短絡電流が大きいことを意味しており、セパレータの熱収縮により短絡面積が拡大したことに起因すると考えられる。一方、セル B1, B3 および B5 においては、短絡電流の傾きに明確な差異はなく、熱暴走までの時間に違いがみられる。TD 方向の引張強度が小さいセパレータであるセル B3 は比較的早期に熱暴走し、引張強度が大きいセパレータであるセル B5 は熱暴走しにくい。このことから、熱暴走のしやすさにはセパレータの熱収縮だけではなく、機械的な強度が影響していると考えられる。以上のように VISC 試験は短絡電流という指標の取得により、内部短絡における現象の考察や重要な物性の抽出に有効であることが示唆された。

4.3 VISC 試験による熱暴走閾値の取得

Fig. 7 に釘停止時のジュール発熱と釘停止から熱暴走までの時間をプロットした結果を示す。釘停止時のジュール発熱が W_{th} 以上の試験についてはすべてのセルが熱暴走した。試験の一例を Fig. 8 に示す。釘停止後においてもセル温度は上昇し続け、釘停止から 2300 秒程度で熱暴走が発生した。これは短絡電流に起因するジュール発熱が蓄熱され、セルの自己発熱温度に到達し、熱暴走に至ったと考えられる。一方、釘停止時のジュール発熱が W_{th} 以下の試験については熱暴走に至らず、セル温度が緩やかに上昇する程度であった。従って、熱暴走閾値となる短絡部のジュール発熱は W_{th} であり、供試セルにおいては 11 W 程度



※1 W_{th} : Threshold of the thermal runaway
 ※2 Short-circuit heat when the nail is stopped

図7 短絡部のジュール発熱および熱暴走時間の関係
 Fig. 7 Plot of Short-circuit heat and thermal runaway time.

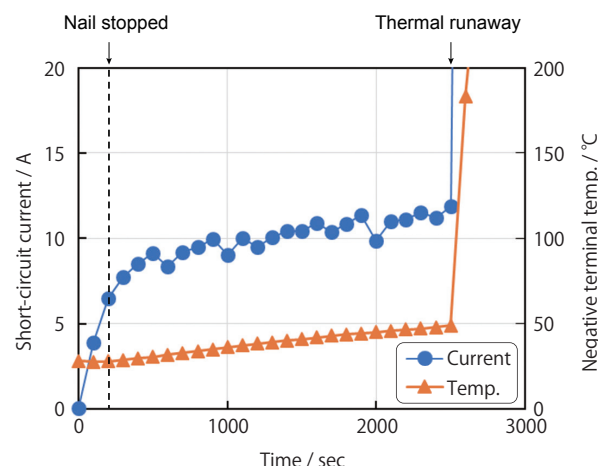
(短絡抵抗換算で約 1.6 Ω) であった。以上の結果から、本手法により熱暴走閾値となる短絡部のジュール発熱や短絡抵抗を定量的に取得できることが明らかになった。

この熱暴走閾値は電池の安全性を考察する上で重要なパラメータになると考えられる。例えば、実際に混入しうるコンタミがセパレータを貫通し、正極および負極板間が短絡したとする。このとき、短絡抵抗がわかれば、本手法から得られた熱暴走閾値を比較することにより、電池の安全性を推察することが可能であると考えられる。

なお、本試験では最も危険な状態を想定するため、釘停止後においても定電圧充電を継続した。従ってセルの SOC や電圧は熱暴走が発生するまで維持されている。一方、定電圧充電を実施しない試験を想定した場合、短絡電流により SOC やセル電圧が低下するため、熱暴走しにくい結果になると予想される。これは、4.1 および 4.2 の試験についても同様であるが、本試験は比較的熱暴走までに時間がかかるため、SOC やセル電圧低下の影響が出やすいと考えられる。電池の用途や試験目的に応じて、釘停止と同時に定電圧充電を停止する手法についても有効であると考えられる。

5 おわりに

本稿では、定量的に安全性を評価する手法として、定電圧充電を併用した釘刺し試験、すなわち VISC 試



※ 0 sec is determined by the time when the nail touches to the outermost negative electrode.

図8 釘停止試験結果例
 Fig. 8 Example of the VISC test that the nail is stopped.

験を考案した。通常の釘刺し試験と VISC 試験の比較から 60 Ah 級の内部抵抗の小さい大型セルについては定電圧充電の有無により熱暴走の発生しやすさに明確な差異はないことが明らかになった。また、異なるセパレータを用いたセルの評価により、VISC 試験は安全性を定量的に比較評価する手法として有効であり、加えて、短絡電流という情報から内部短絡における現象の考察や重要な物性の抽出に有効であることが示唆された。最後に熱暴走閾値となる短絡部のジュール発熱を取得するため、釘を途中で停止する試験を実施し、定量的な熱暴走閾値を取得することができた。以上の結果から VISC 手法は短絡電流に基づく定量的な安全性評価手法として有効であることが見出された。

なお、本報告では内部短絡模擬として釘刺しにフォーカスして試験を実施したが、定電圧充電を併用

した試験は FISC 試験や熱連鎖試験等、安全性試験全般に応用できる可能性があり、今後も開発段階における電池の安全性を定量的に評価する手法として検討を進める。

文 献

- 1 SAE J2464 (2009) Electric and Hybrid Electric Vehicle Rechargeable Energy Storage System (RESS) Safety and Abuse Testing.
- 2 JIS C 8714 (2007) 携帯電子機器用リチウムイオン蓄電池の単電池及び組電池の安全性試験.
- 3 トヨタ自動車, 宮澤健作, 濱崎真一, 石原裕也, 蓄電デバイスの評価方法, 蓄電デバイスの製造法, および試験システム, 特開 2019-102169.