

自動車用リチウムイオン電池の熱暴走発生方法の調査

Investigation of Thermal Runaway of Lithium-Ion Batteries for Vehicles

富岡 純一 *1
Jun-ichi TOMIOKA

前田 清隆 *1
Kiyotaka MAEDA

犬嶋 健 *1
Takeshi INUSHIMA

高橋 昌志 *1
Masashi TAKAHASHI

Abstract

In a preliminary study of the thermal runaway propagation test, we performed an overcharging test, a heating test using heaters of several kinds, and a nail penetration test of a single cell to investigate the means for generating a thermal runaway. We found it was possible to generate thermal runaway due to overcharging, heating by a large film heater, and nail penetration. Next, we conducted thermal runaway propagation tests by heating some modules with the large film heater. We found we could produce thermal runaway only in one particular cell. In addition, we confirmed thermal runaway propagation to adjacent cells. Therefore, heater heating was an effective means of generating thermal runaway.

1. はじめに

産業用リチウムイオン電池の安全規格（JIS C8715-2¹⁾など）では、耐熱暴走試験において、単セルの強制内部短絡試験かモジュール・パックの耐熱焼試験のどちらかを行うこととなっている。耐熱焼試験は、電池システム内の1セルが熱暴走した際に、他セルへの熱連鎖によるシステム外への発火や破裂の有無を確認する試験法である。本試験方法はIEC62660-2²⁾等で自動車用蓄電池に適用可能か検討されているが、耐熱焼試験に関して、モジュール・パック内の1セルを適切に熱暴走させる方法が明確となっていないことが課題である。そこで、自動車用蓄電池への適用可能性を調査するため、特に熱暴走発生方法を検討する必要がある。

このため、まずは単セルで過充電、加熱、釘刺しにより熱暴走発生の有無と発熱状況の比較を行い、適切な熱暴走発生方法があるか調査した。また、単セルの結果から選定した熱暴走発生方法で、モジュール規模での試験を行い、熱連鎖の有無を確認した。また、2013年1月に発生したボーイング787旅客機の発火事故対応で採用された対策³⁾を参考として、同様の材質であるフェノールガラス樹脂製の断熱板の有無の影響を調査した。

*1 一般財団法人日本自動車研究所 FC・EV研究部

2. 熱暴走発生方法の検討

2.1 供試電池（セル）

試験には製造メーカーの異なるA, Bの2種類のパウチセルを使用した。どちらも正極材は三元系、容量は約10Ahである。

2.2 試験方法

Table 1に単セルでの熱暴走発生方法を検討するための試験一覧を示す。セルの拘束条件は、 $t=20\text{mm}$ ベークライト板2枚で挟むこととした。Fig. 1に温度計測位置および設置状況を示す。フィルムヒーターを使用する場合、隣接セルの加熱を防ぐため、ヒーターと隣接セル間に断熱材（セラミックファイバー基材の紡織テープ）を挟んだ。

Table 1 Test methods

No.	Method	Condition
1	Overcharge	Charging rate: 1ItA
2	Heat	Small film heater 25x25mm, up to 11W(1.76W/cm ²)
3		Middle film heater 50x50mm, up to 48W(1.92W/cm ²)
4		Large film heater 100x150mm, up to 370W(2.5W/cm ²)
5		Sheath heater φ2mm x 60mm, up to 50W
6	Overcharge condition + Heat (Large film heater)	100x150mm, up to 370W(2.5W/cm ²) (Charge: CC-CV*, 4.25V, 0.05ItA)
7	Nail penetration	φ3mm, tip angle 60° Penetration rate: 10mm/s

*CC-CV: Constant Current - Constant Voltage

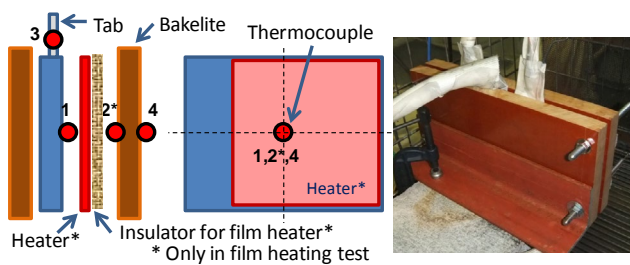


Fig. 1 Temperature measurement position and setup

2.3 結果

セルAの試験結果をTable 2に、温度計測結果をTable 3に示す。試験結果の表記はIEC62660-2に従った。過充電では、熱暴走（発火）した。ヒーター加熱では、大フィルムヒーターのみ熱暴走（発煙）したが、小・中フィルムヒーターでは何も起こらず、シースヒーターでは加熱部に穴が開き電解液がもれたのみで、熱暴走しなかった。電池の形状・熱容量等により、最適なヒーターを選定する必要があることが分かった。過充電状態+加熱は、加熱のみと比較して、ほぼ同様の結果となり、熱暴走しやすい傾向とはならなかった。釘刺しは熱暴走（発煙）に至った。ただし、セル表面中央の最高温度が400℃弱であり、大フィルムヒーター加熱（セル表面中央の最高温度：660℃）よりも低くなった。主に釘刺し部からガスが噴出するためセル全体がそれほど高温にならなかったと思われる。また、過充電のみ発火となった理由は、過充電では加熱、釘刺し試験よりも過剰なエネルギーが蓄積されるため、発熱量が大きくなり、より激しい現象となったためと考えられる。

セルBの試験結果をTable 4に示す。セルBでは、過充電・ヒーター加熱（大フィルムヒーターのみ実施）・釘刺しのすべてで熱暴走（発火）した。

熱暴走発生方法の検討結果より、過充電、大フィルムヒーター加熱、釘刺しで熱暴走に移行させることが可能であることを確認した。ただし、釘刺しは特定の1セルを刺すことが試験実施上難しく、過充電では電池に充電されるエネルギーが他の方法より大きくなるという課題がある。よって、パウチセルによるモジュール試験での熱暴走発生方法としては、入熱量のコントロールがしやすく、試験が比較的簡便に実施できる大フィルムヒーターによる加熱を採用して試験することとした。

Table 2 Test results of cell A

No.	Method	n	Event	Note
1	Overcharge	2	Fire	SOC* : 200~246%
2	Small film heater	1	No effect	No voltage drop
3	Middle film heater	1	No effect	No voltage drop
4	Large film heater	1	Smoking	
5	Sheath heater	1	Leakage	Slight voltage drop
6	Overcharge condition + Large film heater	1	Smoking	Initial SOC* : about 107%
7	Nail penetration	2	Smoking	

* SOC : State of charge

Table 3 Maximum temperature of cell A

No	Method	Maximum temperature [degrees C]			
		1 Cell surface center	2 Bakelite inner surface	3 Tab (+)	4 Bakelite outer surface
1	Overcharge (1)	411	—	192	—
	Overcharge (2)	x	—	203	105
2	Small film heater	83	57	31	32
3	Middle film heater	257	207	69	90
4	Large film heater	660	252	161	72
5	Sheath heater	66	—	55	40
6	Oversharge condition + Large film heater	629	333	181	98
7	Nail penetration (1)	392	—	82	36
	Nail penetration (2)	373	—	148	53

Table 4 Test results of cell B

No.	Method	n	Event	Note
1	Overcharge	2	Fire	SOC* : 212%-222%
4	Large film heater	2	Fire	
7	Nail penetration	2	Fire	

* SOC : State of charge

3. モジュール耐熱試験

3.1 供試電池（モジュール）

熱暴走方法の検討で使用したセルAを4個、セルBを7個組み合わせて、それぞれモジュールA、Bを作製した。各セルは直列に接続した。また、セルとセルの間に断熱板を使用したモジュールと、断熱板なしのモジュールを作製した。断熱板には、ボーイングが採用した対策を参考として、同様の材質であるフェノールガラス樹脂製の断熱板（厚さ：1mm）を使用した。

3.2 試験方法

作製したモジュールA、B（断熱板なし、あり）を用いて、モジュール中の1セルを熱暴走させ、

熱連鎖の有無を確認した。熱暴走を発生させる手段として、大フィルムヒーター（ヒーター出力は約174W（11.6kW/m²）に設定）を使用した。モジュールA（断熱板なし・あり）、モジュールB（断熱板なし・あり）の温度・電圧計測結果を、それぞれFig. 2～5に示す。

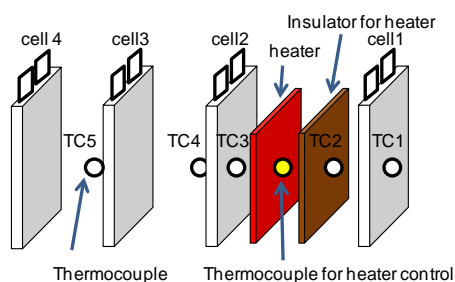


Fig. 2 Assembly diagram of module A without insulator

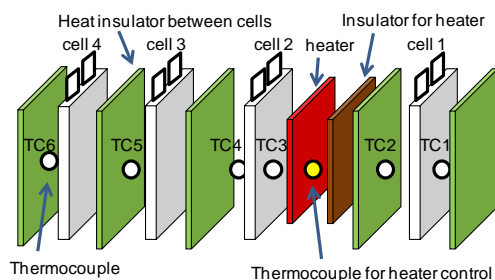


Fig. 3 Assembly diagram of module A with insulator

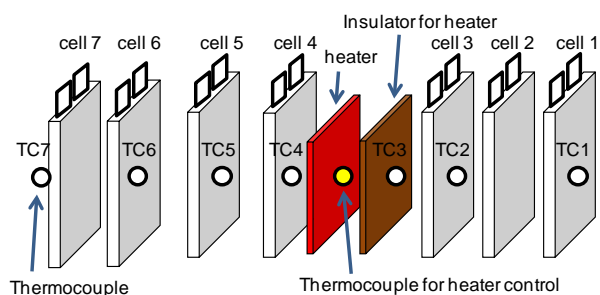


Fig. 4 Assembly diagram of module B without insulator

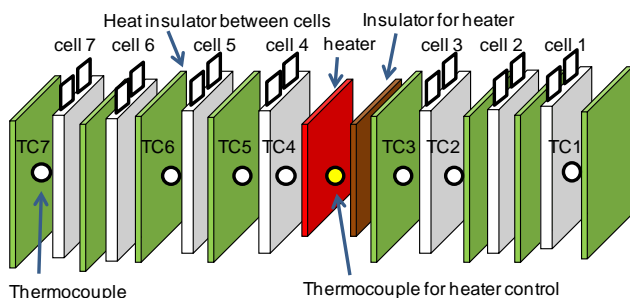


Fig. 5 Assembly diagram of module B with insulator

3.3 結果

耐熱焼試験結果一覧をTable 5に示す。モジュールA（断熱板なし・あり）、モジュールB（断熱板なし・あり）の温度・電圧計測結果を、それぞれFig. 6～9に示す。

断熱板なしのモジュールAでは、約240秒時点から温度の急上昇がTC3, TC4, TC5, TC2, TC1の順番で起こり、セル電圧が、cell 2, 3, 4, 1の順番で低下した（Fig. 6）。つまり、ヒーターで加熱したセル（cell 2）が熱暴走・発煙した後、隣接したセルが順次熱暴走・発煙し、熱連鎖した。一方、断熱板ありのモジュールAでは、ヒーターで加熱したセル（cell 2）が約250秒時点で熱暴走・発煙したのみで、熱連鎖しなかった（Fig. 7）。

断熱板なしのモジュールBでは、約430秒時点から温度の急上昇がTC4, TC5, TC6の順番で起こり、モジュール電圧が、段階的に低下した（Fig. 8）。つまり、ヒーターで加熱したセルが熱暴走・発煙した後、隣接したセルも熱暴走・発煙し、熱連鎖した。さらに、ヒーターで加熱したセル（cell 4）が熱暴走してから約35秒後（約465秒時点）で発火したため、すべての温度が上昇し、モジュール電圧も低下した。断熱板ありのモジュールBも同様に、ヒーターで加熱したセルが約600秒時点から熱暴走・発煙した後、発火し、すべてのセルに熱連鎖した（Fig. 9）。セルBの場合は、発火して温度が高くなったため、断熱板ありでも熱連鎖したと思われる。

パウチセルの場合は、フィルムヒーターによる加熱で対象とする1セルのみ熱暴走させることができた。また、その後の隣接セルへの熱連鎖を確認した。さらに、ボーイングが採用した対策と同様の材質であるフェノールガラス樹脂製の断熱板により熱連鎖をある程度防ぐことができることも確認できた。

Table 5 Test results of module A and B

Module	Method	Heat insulator	Module case	Event
A	Large film heater	No	Stainless steel	Smoking, propagation
	Large film heater	Yes	Stainless steel	Smoking, no propagation
B	Large film heater	No	Aluminum	Fire, propagation
	Large film heater	Yes	Aluminum	Fire, propagation

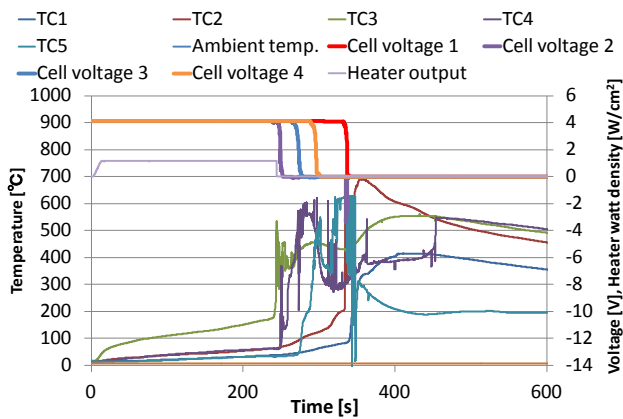


Fig. 6 Measurement result of module A without insulator

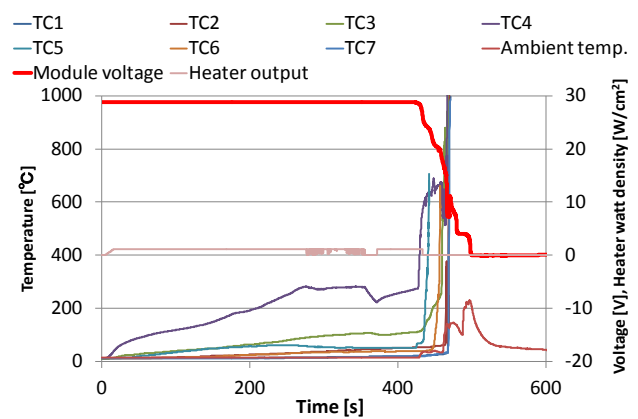


Fig. 8 Measurement result of module B without insulator

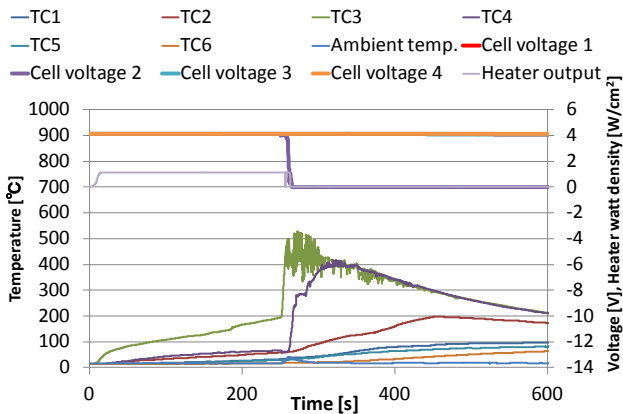


Fig. 7 Measurement result of module A with insulator

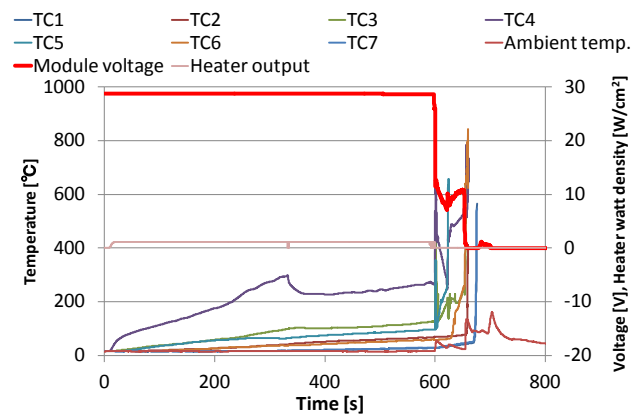


Fig. 9 Measurement result of module B with insulator

4. まとめ

単セル熱暴走確認試験では、熱暴走の発生手段として過充電、数種類のヒーター加熱、釘刺しを行った。その結果、供試パウチセルでは、過充電、大フィルムヒーター加熱、釘刺しで熱暴走に移行させることが可能であった。ただし、過充電では、加熱、釘刺し試験よりも過剰なエネルギーが蓄積されるため、発熱量が大きくなる。ヒーター加熱に関しては、ヒーター容量・サイズによって熱暴走しない場合もあるため、ヒーターの能力と対象セルの熱容量などの関係を試験前に検討し、適切なヒーターの選定を行う必要がある。また、釘刺しは特定の1セルを刺すのが試験実施上難しいという課題がある。

モジュール耐熱焼試験では、大フィルムヒーター加熱を採用して試験を実施した。その結果、対象とする1セルのみ熱暴走させることができた。

また、その後の隣接セルへの熱連鎖を確認した。さらに、フェノールガラス樹脂製の断熱板により熱連鎖をある程度防ぐことができることも確認できた。

以上より、パウチセルに対する熱暴走の発生手段の1つとして、ヒーター加熱が有効であることが分かった。今後は、円筒形や角形など形状の異なるセルの熱暴走発生手段を調査する必要がある。

参考文献

- 1) 産業用リチウム二次電池の単電池及び電池システムー第2部：安全性要求事項, JIS C 8715-2 (2012)
- 2) Secondary lithium-ion cells for the propulsion of electric road vehicles – Part 2: Reliability and abuse testing: Performance testing, IEC 62660-2 (2010)
- 3) 日本航空株式会社, ボーイング社が講じた多階層の不具合防止対策: <http://www.jal.com/ja/flight/boeing787/countermeasure/cause02.html> (2014.4)