

特集

大型リチウムイオン電池の燃焼試験について

—身近になった高性能電池と火災による類焼の危険性—

松尾博 マイクロ・ビークル・ラボ株式会社

1. はじめに

リチウムイオン電池は、パソコンや携帯電話に使用される小型電池から電気自動車や蓄電システムに使用される大型電池まで、多種多様な身近な存在となっている。これらの電池は、過充電試験や外部短絡試験などの安全性試験を経て開発され、組電池には各セル電圧の監視を行い異常があれば電流を遮断する保護回路 (Battery Management System) を取付けて、安全に機能する様に設計されている。

しかし、スマートフォン用の小型電池や飛行機に搭載した大型電池の発煙・発火事故が報告されている。リチウムイオン電池に使用される電解液は有機溶剤 (エチレンカーボネート等) から成るため、加熱されるとガス化し引火する。さらに高温になると、正極材料の分解が起こり、分離した酸素が燃焼を加速させることが知られている。一方、火災による類焼については、あまり想定されておらず、最近になって電気自動車用の電池搭載規格 (R100) の中で類焼に対する対策が求められている。

このような背景のもと、大型のリチウムイオン電池 (単セル) に対してガスバーナーの炎を直接当てる火災暴露試験を行い、燃焼の様子や温度・電圧の変化を記録した。また、消火作業を想定して、燃焼終了時に水を噴霧し、その様子を確認した。本試験は、電池モジュール (電気自動車や蓄電システム) が火災に遭遇した場合の基礎的実験として、単セルでの燃焼試験を行った。そして、電池開発者や消火活動に携わる人の安全を目的としており、電池に優劣をつけるものではない。

試験に使用した電池は、マイクロ・ビークル・ラボ社で取り扱う大型電池に加えて、山形大学有機エレクトロニクスイノベーションセンターおよび飯豊電池研究所の協力により電気自動車から取り外したリチウムイオン電池を使用した。

本実験は2018年1月に行い、実験結果とDVD映像をまとめた形で販売を行っている。また、2018年11月に消防庁消防研究センターが主催する消防防災科学論文の一般の部で科学技術賞 (奨励賞) を受賞し、第66回全国消防技術者会議で発表する機会を得た。

科学技術の進歩は我々に明るい未来、便利な生活を提供するが、高エネルギー密度の材料に潜む危険性や注意点 (事故の場合にどのように対処すべきか? 消火方法や処理方法、パソコンなどの火災に比べて電気自動車の鎮火には消防士の安全確保も重要など) について、開発者たちは注意点や対処方法を発信する必要があると考える。

2. 試験方法

2.1 試験に使用した電池

試験に使用した電池を表1の実験に使用した電池の一覧表に示す。実験番号1-Aから5-Bは、マイクロ・ビークル・ラボ社が扱うラミネート型およびノート型缶タイプの形状である。実験番号6-Aから13-Aは、電気自動車に使用されている電池で大容量の缶タイプ、円筒型、ラミネート型と様々である。各電池の形状と主なスペックを紹介する。

2.2 火災暴露試験方法

火災暴露試験は、製品評価技術基盤機構 (NITE) 大阪事業所 (住所: 大阪市住之江区南港北) にある大型蓄電池システム試験評価施設 (NLAB) の破壊試験室にて実施した。試験室の大

表1: 実験に使用した電池の一覧表

実験番号	外装	SOC (%)	容量 (Ah)	メーカー名
1-A		90		
1-B		50	15	マクセル
1-C		90		
2-A		90	10	エレクセル
2-B	ラミネート	50		
3-A		90	10	NEC エナジーデ バイス
4-A		90	20	エレクセル
4-B		50		
5-A		90	15	Korea Power Cell/ KRI
5-B	ノート型缶	50		
6-A				LEJ (リチウム エナジージャパ ン)、三菱 i-MiEV、 アウトランダー
6-B	缶 (紫色)	90	50	
7-A	ラミネート		34	AESC / 日産リー フ
8-A				
8-B	円筒型		3	パナ / テスラ model-S
9-A				
9-B	缶 (銀色)	90	64	サムソン / BMW i-3
10-A	ラミネート		12	LG
11-A				
11-B	缶 (緑色)		25	パナ / E-ゴルフ
12-A	ラミネート		不明	LG/VOLT-G2
13-A	ラミネート		不明	LG/BOLT

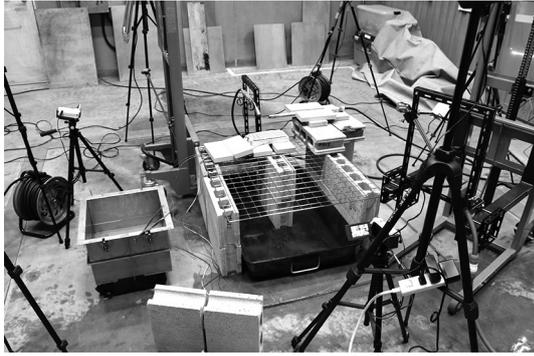


図1：火炎暴露試験の様子

きさは、6 m×6 m×高さ5.5 m、隣の測定室より監視しながら遠隔操作にて試験を行った。

電池（単セル）は耐火レンガの上にセットされ、セル電圧および温度をデータログで記録した。燃烧の様子は、3台のビデオカメラにて記録した。作業者は、試験体および計測機器をセットしてから隣の測定室に退避する。ガスボンベの栓を全開にして約1分後に着火装置にて点火する。点火後、セルの燃烧を確認してからガスボンベの元栓を閉じて火炎を停止させた（停止までに約1分程度）。セルの燃烧が終わってから散水シャワーにて水道水をセルにかけて消火した。サーモグラフにてセルの表面温度が60℃以下になってから試験室内のガス検知を行い、安全性を確認した後に入室した。試験室は常に換気状態にあり、排出されたガスや粉じんは、排ガス処理装置を経由して系外に排出される。試験室内の温度は10℃前後、湿度は40～60%である。試験後のセルは、水の中に入れて失活処理した。

3. 試験結果

試験は13種類の電池について、条件を変えて計22種類の火炎暴露試験を実施した。本内容では、代表的な結果について記述する。

3.1 実験番号 1-A (NCM系、15 Ah、SOC = 90%) の火炎暴露試験

着火させるとガスバーナーの炎はラミネートフィルムを焼くような感じで燃烧が進み、15秒経過するとセル内部に火が入り、一気に燃え上がり、1分後には燃烧が終わり、セル電圧は0Vまで低下した。その後、水を散水するが、水蒸気が発生するだけで、異常な反応は認められなかった。

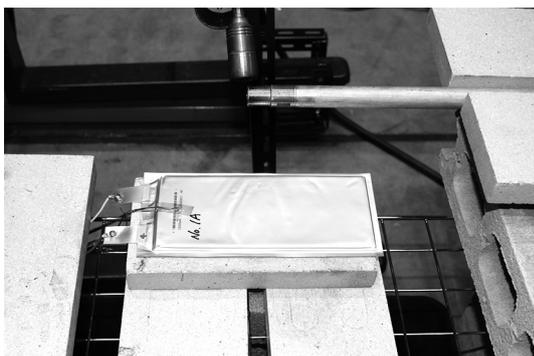


図2：実験番号 1-A (試験前)

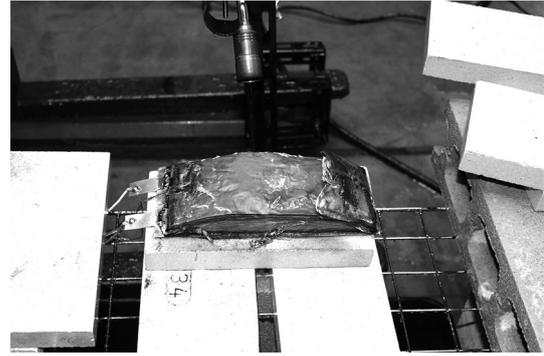


図3：実験番号 1-A (試験後)

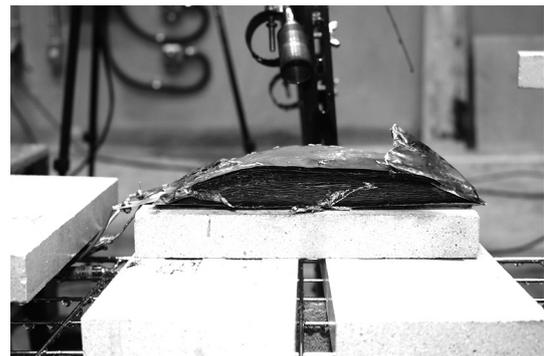


図4：実験番号 1-A (試験後、サイド拡大)

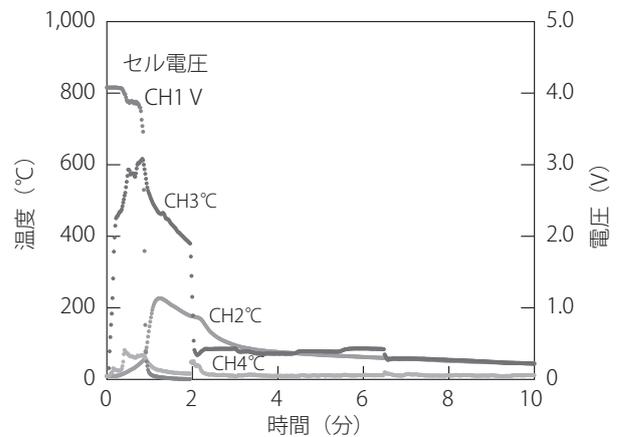


図5：実験番号 1-Aのセル電圧・温度の変化

試験後のセル内部を調べたところ、正極材および負極材ともに残っていた。

当初の予想では、バーナーの熱によりラミネートが膨らみ、その後、ガス化した電解液に火が付くと考えたが、実際にはラミネートが燃えるような形で内部に火が入り、火力が強くなるとともにセルの膨らみが発生し、短時間で燃烧した。この時のセルの温度は、400℃～600℃と思われる。

3.2 実験番号 3-A (Mn系、10 Ah、SOC = 90%) の火炎暴露試験

Mn系10 Ah、セルの厚みが11ミリと厚いラミネート型の火炎暴露試験を行った。燃烧の様子は、実験番号 2-AのMn系より激しく (NCM系と同等あるいはそれ以上)、燃烧後のセルの膨らみは非常に大きくなった。膨らみが大きい分、散水

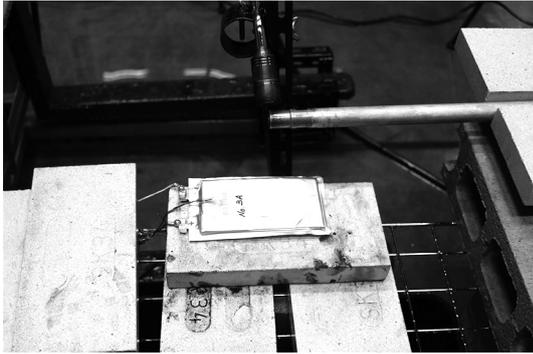


図6：実験番号3-A（試験前）

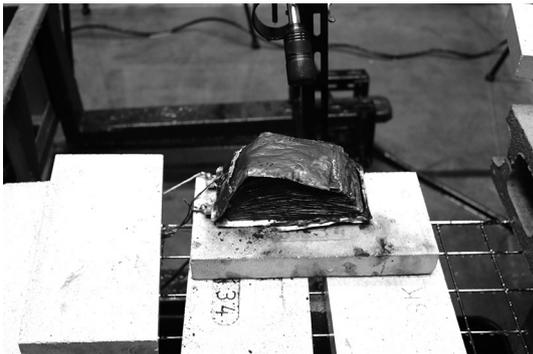


図7：実験番号3-A（試験後）

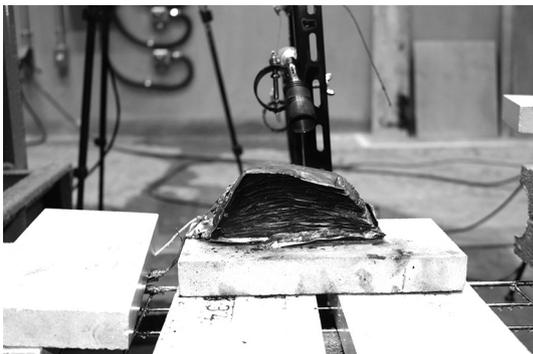


図8：実験番号3-A（試験後、サイド拡大）

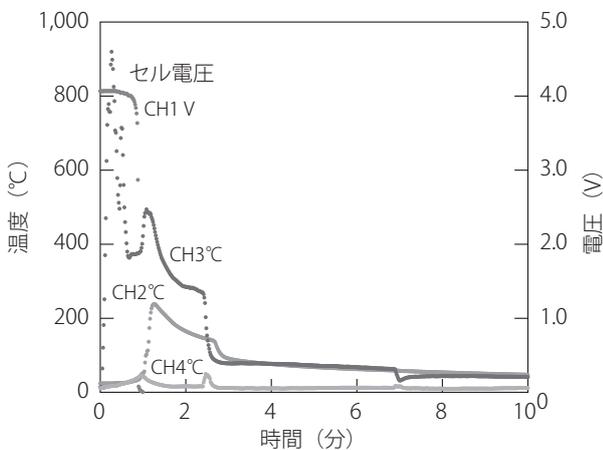


図9：実験番号3-Aのセル電圧・温度の変化

の効果が大いのか消火はスムーズであった。試験後のセルを観察すると正極側が残っておらず、テルミット反応のような形で高温化によりアルミ箔が無くなったと考える。Mn系という表記であるが、Ni系材料が多く使用され、そのNi材料の反応熱により高温になったと推測する。

3.3 実験番号4-A (Fe系、20 Ah、SOC = 90%) の火炎暴露試験
安全とされるFe系（リン酸鉄材料）セルのSOC = 90%の試験を行った。バーナーの炎によりラミネートが焼けて、内部に火が入るものの燃焼はマイルドな状態で行われ、約2分間続いた。中心部のみが焼けて、周囲は残っている。散水後もセル電圧は3V以上を示していた。

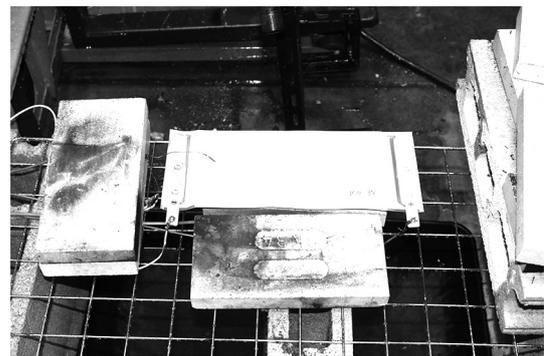


図10：実験番号4-A（試験前）

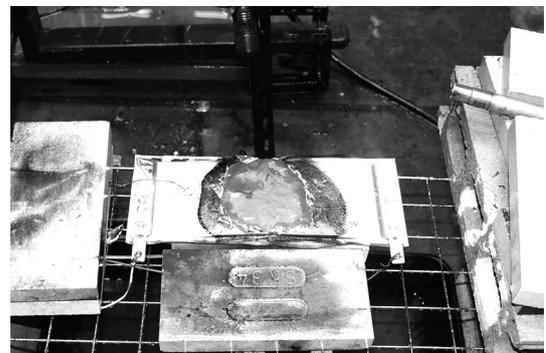


図11：実験番号4-A（試験後）



図12：実験番号4-A（試験後、サイド拡大）

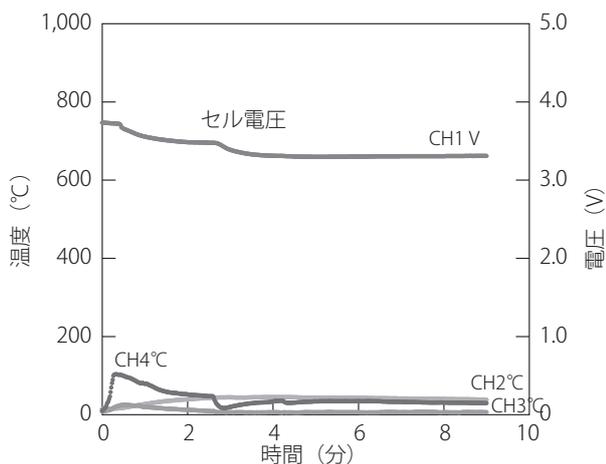


図13：実験番号4-Aのセル電圧・温度の変化

3.4 実験番号6-A (NCM系、50 Ah、SOC=90%) の火炎暴露試験

大型缶タイプの50 Ahセルの試験を行った。実験番号5-Aのノート型に比べて缶の厚いため、バーナーで加熱しても缶はほとんど膨らまずに、30秒後にパンという音と共に安全弁が開口した。さらにバーナーで加熱すると60秒後には、安全弁から勢よく噴出した電解液に火が移り、炎の高さは1メートル以上に達した。この時、炎が一時的に消えるものの再び着火する現象が何度も発生した。2分30秒後に炎の勢いは収まったが、5分経過して小さな炎となり、散水した。缶の中に火が入ることは無く、下火になってから散水するが、なかなか冷えない。

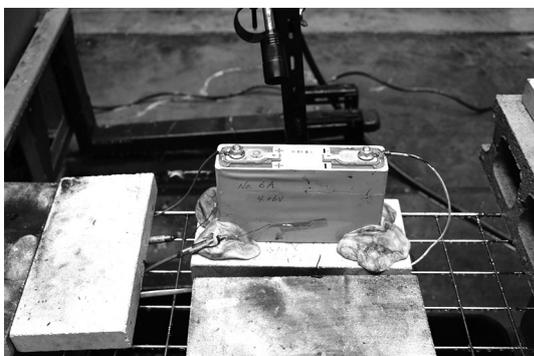


図14：実験番号6-A (試験前)



図15：実験番号6-A (試験後)

4. まとめ

4.1 外装材 (ラミネートと缶) の違い

ラミネート型の電池にガスバーナーの炎を当てると、ラミネートが損傷して内部に火が入り、それと同時に膨らんで電解液が燃えた。缶タイプの電池は、ガスバーナーの加熱により電池内部の電解液がガス化し、安全弁の開口後に火がついて炎が1メートル程度まで伸びた。缶の材質がステンレス容器であれば、ガスバーナーによる損傷は少ないが、アルミ容器の場合はガスバーナーの熱で先に穴が開く場合があった。また、内部より放出する電解液ガスの勢いが激しく、炎がかき消される場合もあった。

散水すると、ラミネート型は外装が破けているので、内部に水が入りやすく温度の低下も早い。缶タイプの場合は散水しても缶の表面を冷やすだけで、なかなか温度が下がらない。

4.2 正極活物質 (NCM、Mn系、Fe系) の違い

燃焼の激しさについては、Fe系がもっとも弱く、次いでNCM系とMn系が同レベルであった。Ni系はもっとも激しく燃え電池が真っ赤に変色するほどであった。Mn系であってもNi材料を多く含むと燃焼時に高温になった。高温になった電池は、散水後に確認すると正極材のアルミ箔が無くなっており、テルミット反応のような形でアルミが焼失したと考えられる。

4.3 SOC (90%、50%) の違い

SOC = 90% のセルを燃焼させると、一気に燃え上がり1分～2分程度で火は小さくなる。SOC = 50% の場合は、3分から5分程度の時間、燃えており、セル電圧の低下も緩やかである。SOC値が高いと燃焼が一気に起こり、SOC値が低いとゆっくり燃焼が進むことが本試験より確認された。

4.4 散水について

火炎暴露により燃焼した電池に水道水を散水したところ、水蒸気が発生するだけで、なんら危険な事象は認められなかった。(例えば、Li金属が析出して、水をかけると爆発などを心配したが、そのような事は無かった。) ラミネート型は外装が損傷しているので散水による冷却効果も大きい。缶タイプの場合、内部に水が入り込まず、冷却に時間を要した。Fe系の電池では、散水後もセル電圧が3.0V以上あり、消火後の点検・処理作業では感電に注意する必要がある。

4.5 その他

今回の試験の改善として、ガスバーナーの炎を停止させるまでに時間を要した。また、燃焼後に散水しているが、より早いタイミングでの散水効果について効果を確認したい。今後は、小型モジュールの火炎暴露試験、さらには電気自動車とガソリン自動車の火災時の比較実験などを計画していきたい。

謝辞

本試験の実施にあたり、電気自動車用リチウムイオン電池の提供および実験結果の考察についてご協力いただいた山形大学工学部 吉武秀哉教授、株式会社飯豊電池研究所の小野寺社長に感謝申し上げます。