

セル内部短絡試験方法

Jinnai

(株) 陣内工業所

はじめに

リチウムイオン電池の火災事故の要因として、内部短絡が指摘されており、あらかじめ、電池の内部短絡への耐性を、評価する事が重要である。

従来は、電池の内部に試験片をあらかじめ仕込み、外部から圧力をかける強制内部短絡試験方法（FISC）が既に標準化されている。

さらに、自動車用Liイオンセルにおいては、より簡易な試験法を目指して新規代替試験の検討が進んでいる。

本報告では、新規代替試験の精度向上について実施した内容を含め報告する。

新規代替試験方法とは

- 電池の外部から、金属釘を極群に挿入させる、内部短絡模擬方法。
- 釘に電圧測定端子としての機能を持たせ、正負極間の1層短絡を検出し、釘を停止させる。

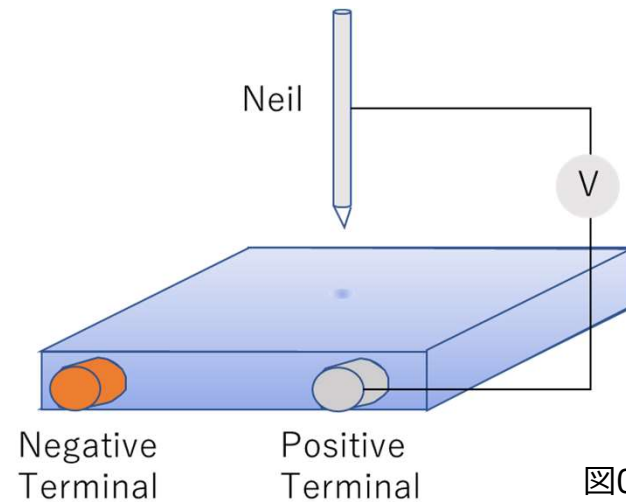


図0-1. イメージ図

新規代替試験方法とは

1層短絡を成立させるべく、
釘 - 正極間電位を計測し、C1の時点で釘を停止させる。

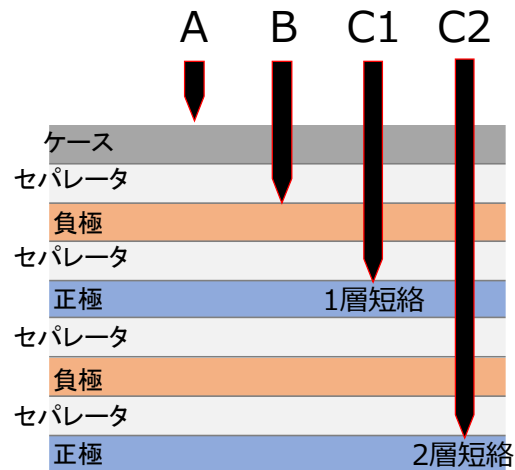


図0-2. 釘刺しの状態イメージ

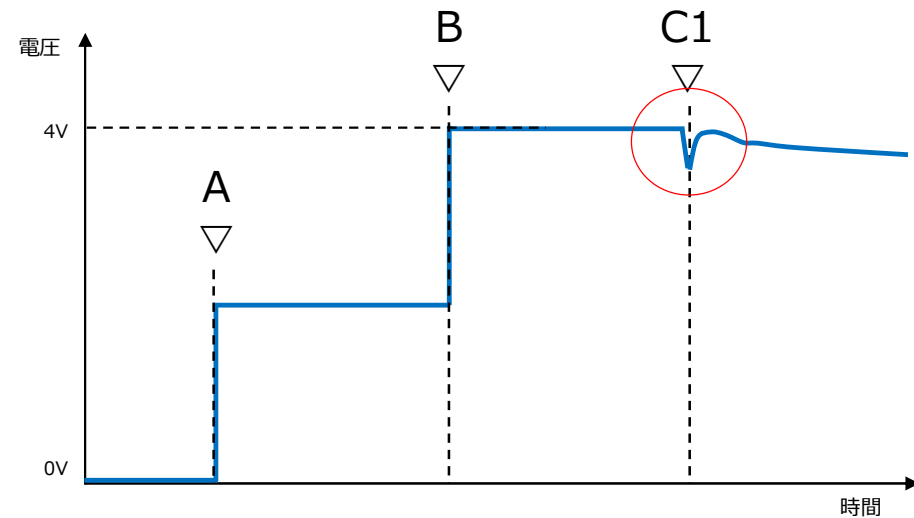


図0-3. 釘 - 正極間電位

- 1. 新規代替試験 方法**
2. 新規代替試験 精度向上検討
3. 1層短絡確認方法
4. まとめ

1.新規代替試験 方法

実施内容

釘の先端形状、釘の表面粗さ、釘の挿入速度と停止タイミングを組み合わせ、新規代替試験を実施した。後にセルを分解して、短絡した層の数を確認した。

実験準備

- ① 拘束板、中間板には、釘刺しのための穴をあけておく。
- ② Liイオンセルを、拘束板（金属製）、中間板（ベーク板）で挟み圧力をかけて拘束する。
- ③ 釘は、ステンレス製を用い、直径3mm、先端角は45°とした。釘刺し速度は、0.01mm/secで実施した。
- ④ 電池温度は、常温。
- ⑤ SOC100%で実施。
- ⑥ 釘 - 正極間の電位変化を検出。



写真1-1. 釘写真

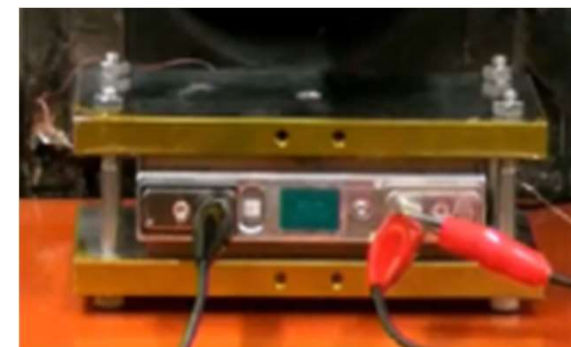
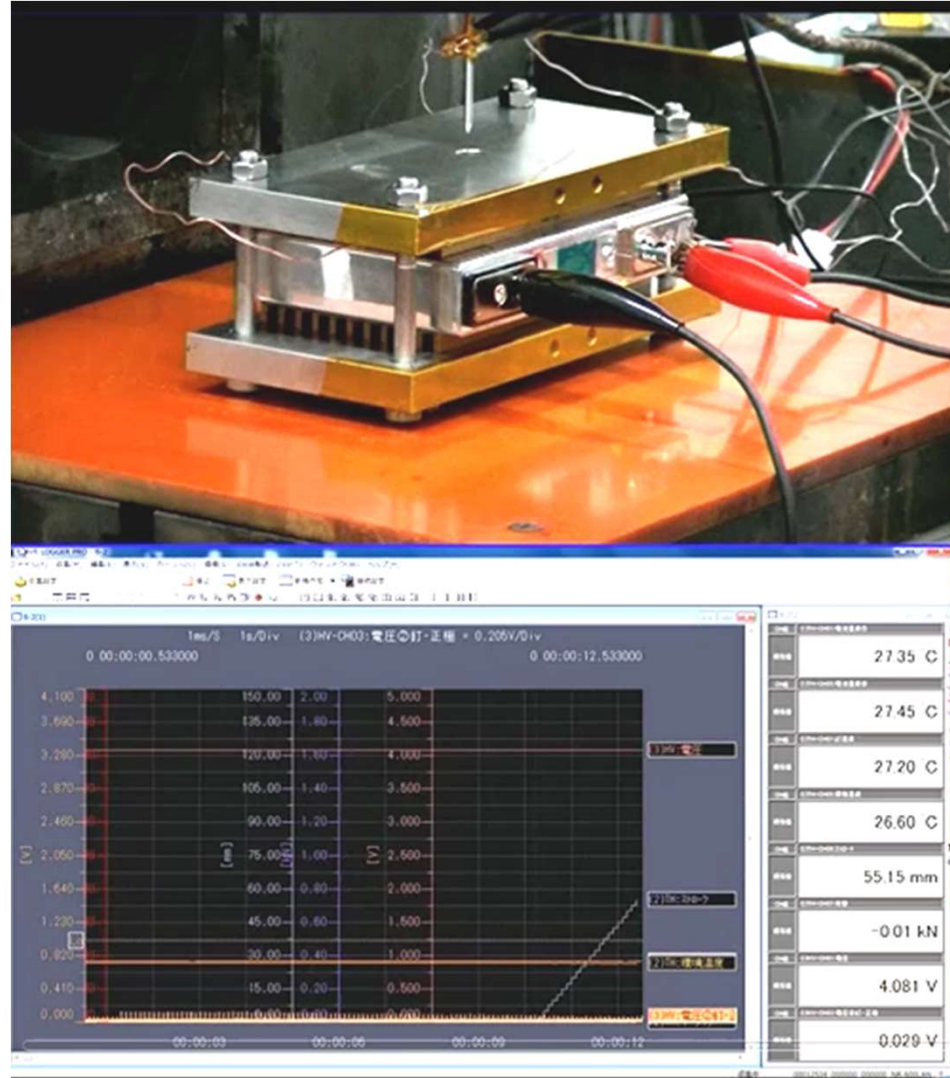


写真1-2. 電池の拘束状態

1.新規代替試験 方法

1.1 角型セルの試験例



動画1-1. 角型セル

1.新規代替試験 方法

試験結果 (角型)

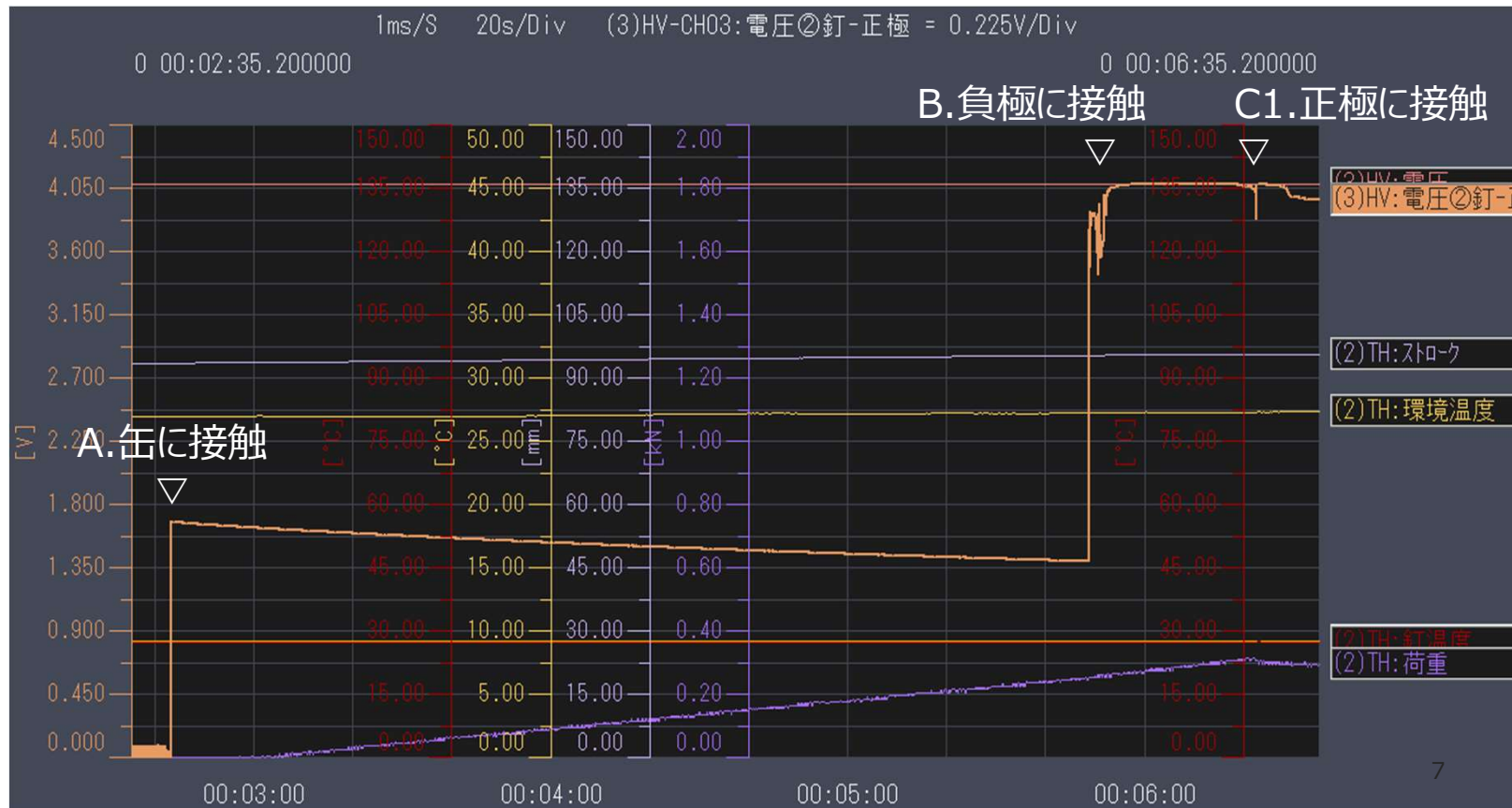


図1-1. 釘刺し時の各データ (角型)

1.新規代替試験 方法

試験結果 (角型)

セルを分解して短絡した層の数を確認した

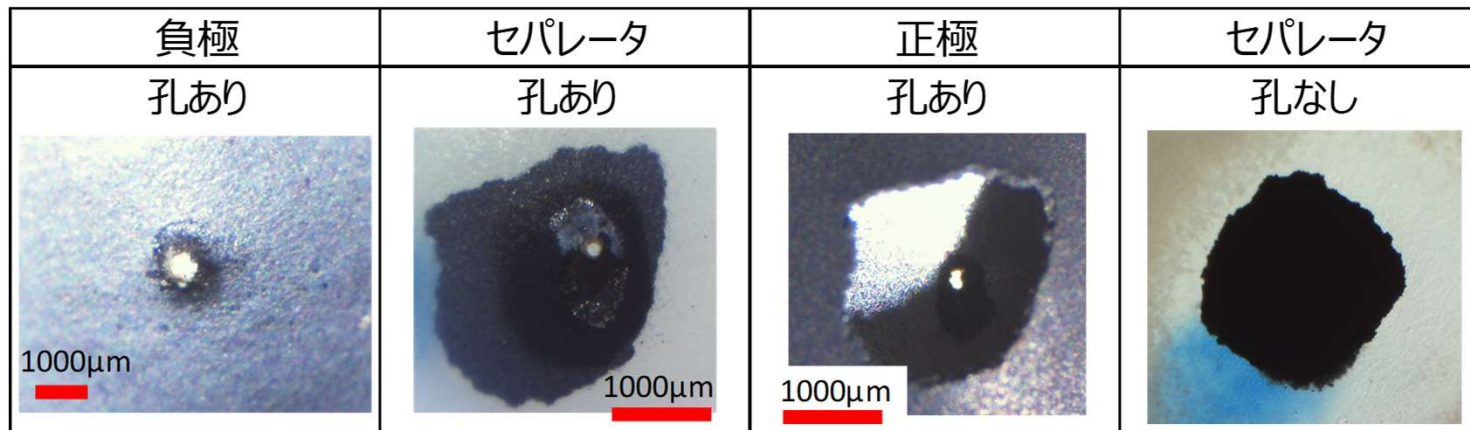
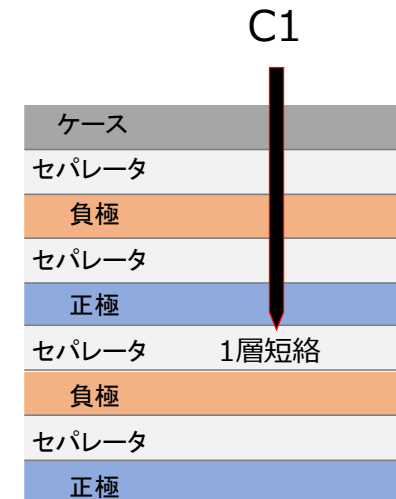


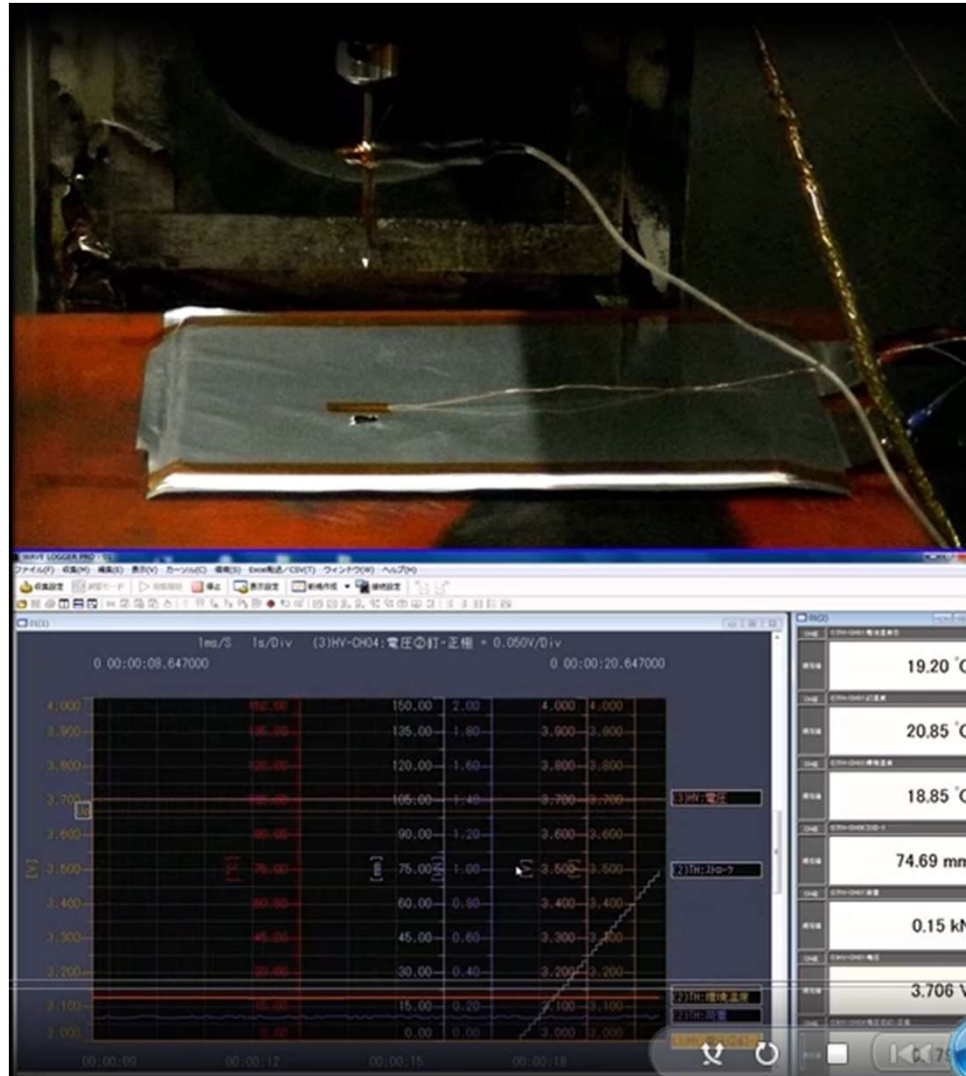
図1-2. セル分解結果

結果：1層短絡成立



1.新規代替試験 方法

1.2 ラミネート型セルの試験例



動画1-2. ラミネートセル

1.新規代替試験 方法

試験結果 (ラミネート型)

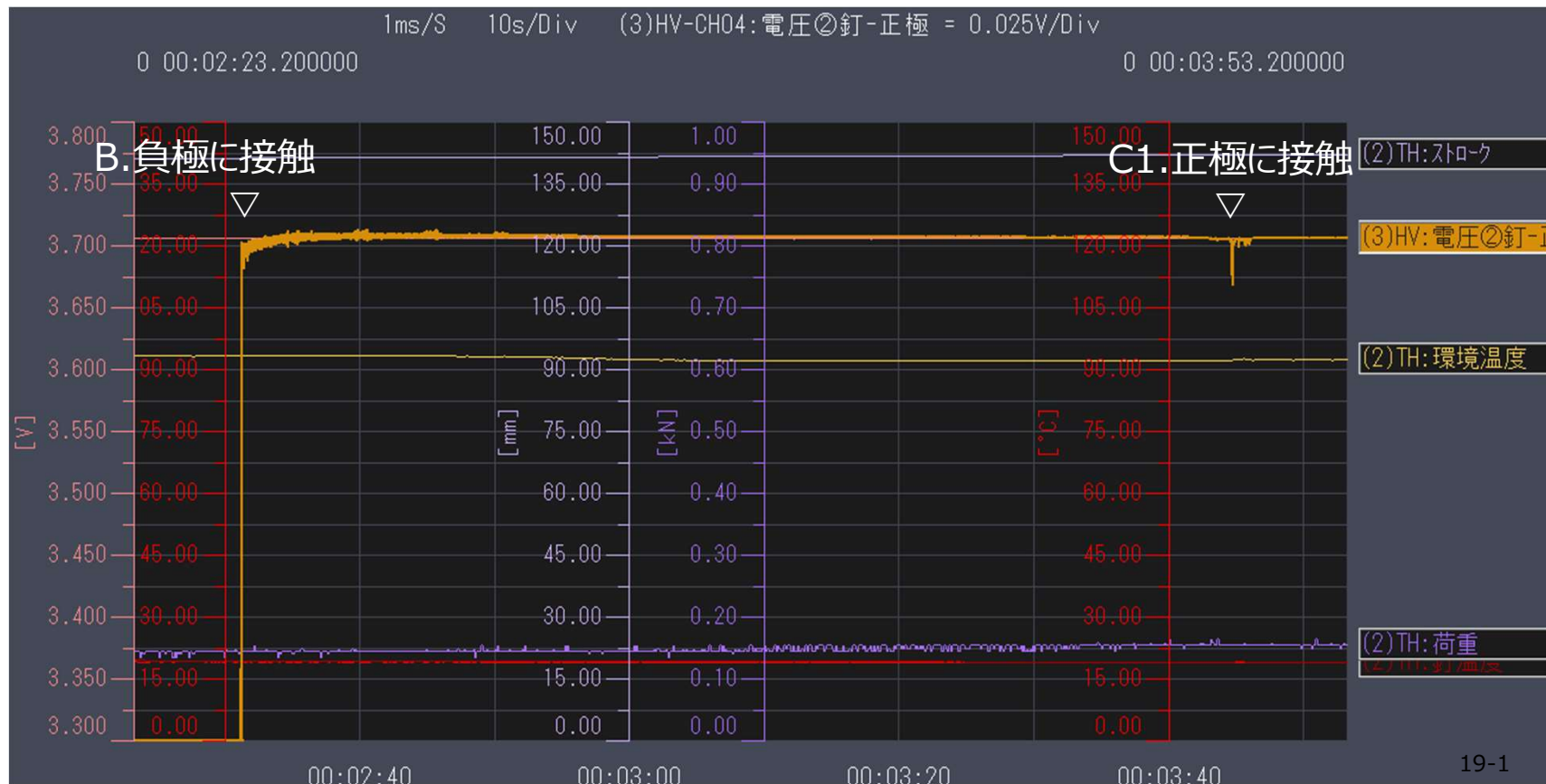


図1-3. 釘刺し時の各データ (ラミネート型)

1.新規代替試験 方法

試験結果 (ラミネート型)

セルを分解して短絡した層の数を確認した

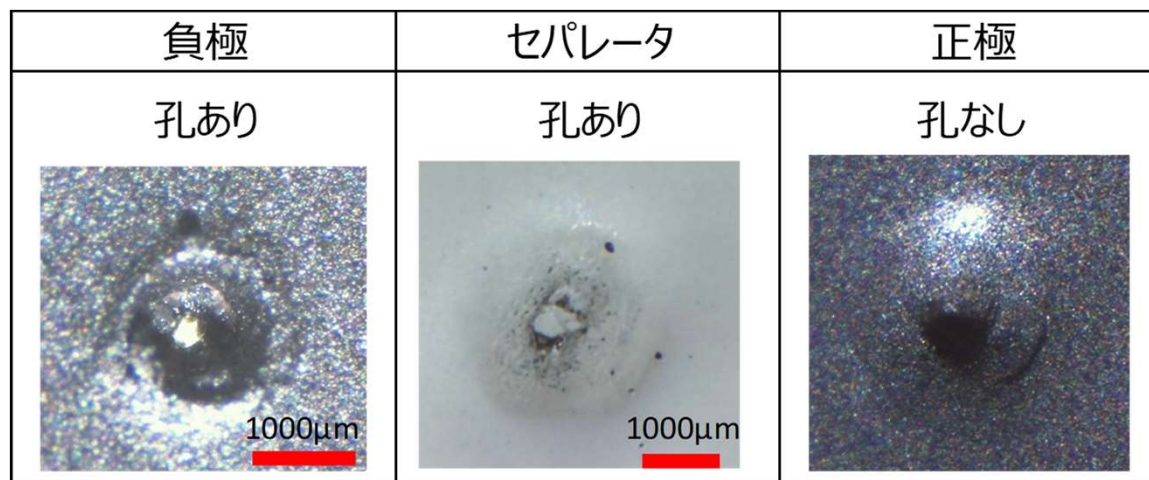
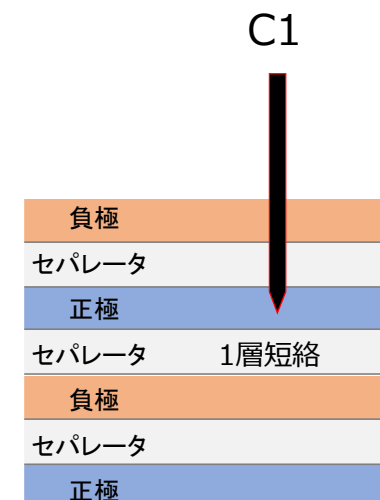


図1-4. セル分解結果

結果：1層短絡成立



項目

1. 新規代替試験 実験方法
- 2. 新規代替試験 精度向上検討**
3. 1層短絡確認方法
4. まとめ

2.新規代替試験 精度向上検討

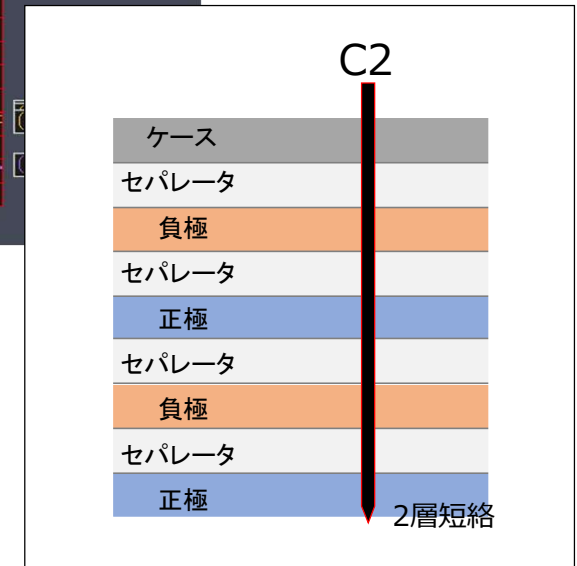
2-1. 現状の課題

NG事例



負極	セパレータ	正極	セパレータ	負極	セパレータ	正極
孔あり	孔あり	孔あり	孔あり	孔あり	孔あり	孔あり

図2-1. セル分解結果



結果：2層以上短絡のためNG

2.新規代替試験 精度向上検討

2-2. 以下3点の視点に注目して観察した。

①釘表面粗度

⇒先端表面の粗度の違いによる差はあるか？

②釘先端形状

⇒先端形状はどのようにしたら良いか？

③釘進行制御

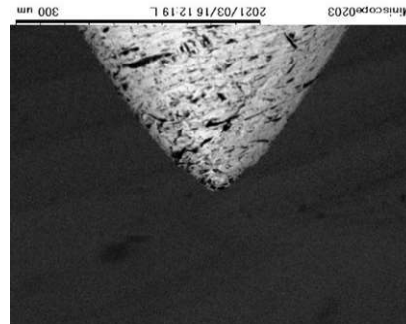
⇒適切なタイミングで釘を停止させるには、どのようにすべきか？

2.新規代替試験 精度向上検討

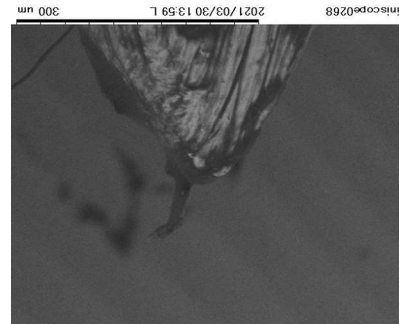
① 釘表面粗度

釘 1
(Ra3.2a ▽▽)

実験前



実験後



釘 3
(Ra1.6a ▽▽▽)

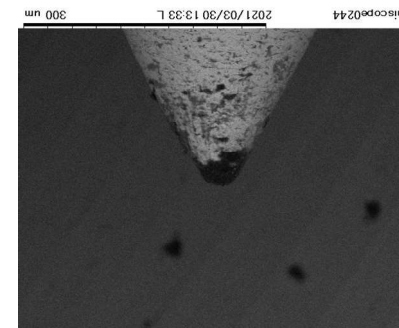
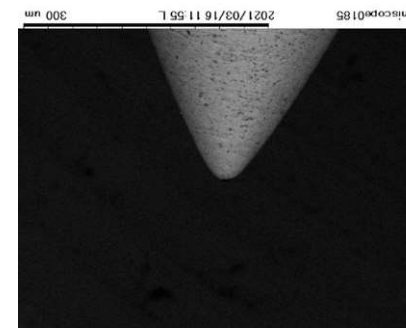


写真2-1. 釘先端 (SEM)

釘 1 と、より研磨した釘 3 にて各々実験したが、短絡精度に差が出なかった
実験は釘 3 で実施した。

2.新規代替試験 精度向上検討

② 釘先端形状

実験前後の釘の形状変化の確認

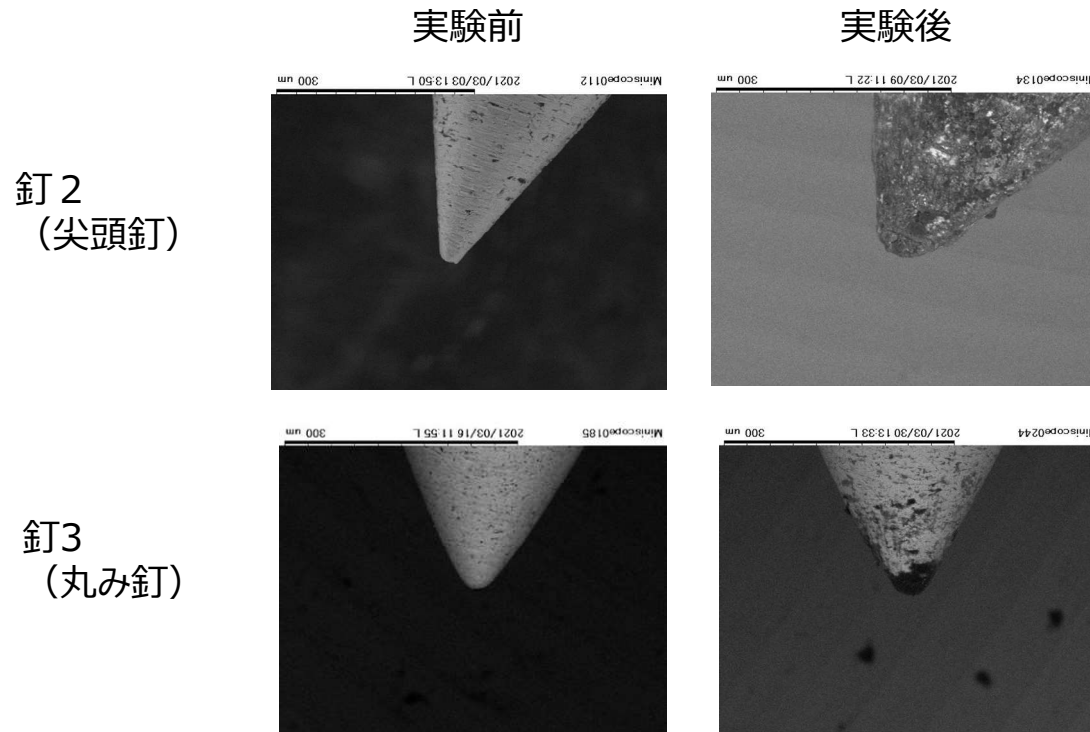


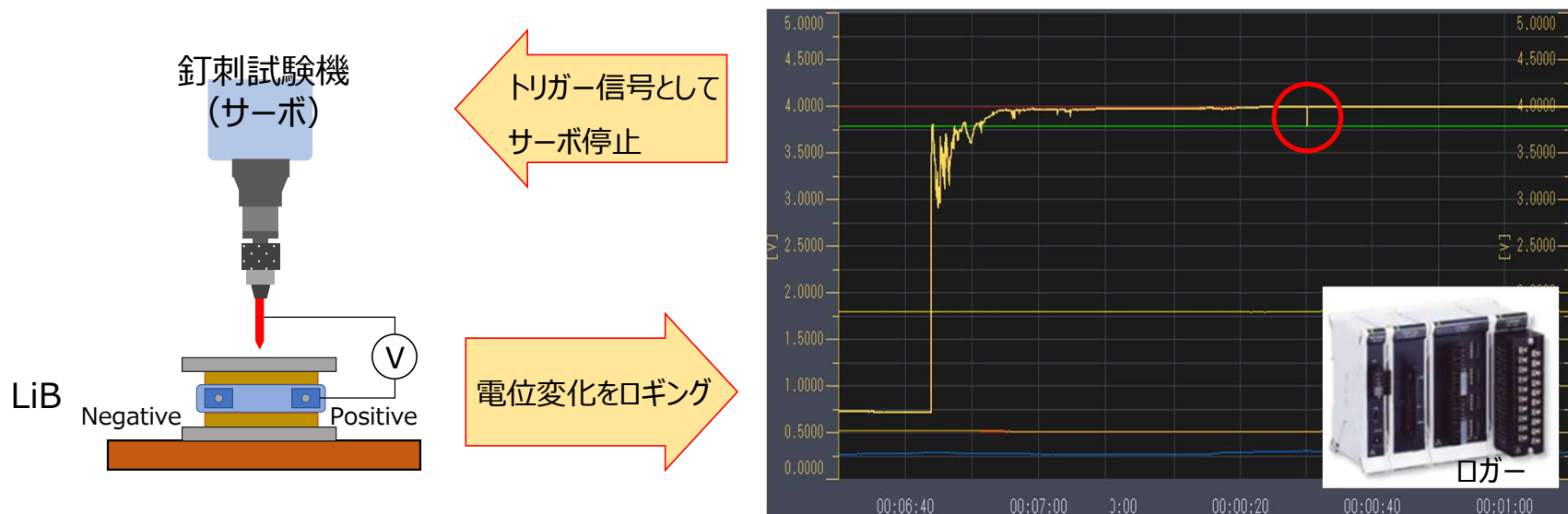
写真2-2. 釘先端 (SEM)

実験後の釘の先端を観察すると、座屈により、いずれも丸みを帯びていた。
実験は丸みを付けた釘3で実施した

2.新規代替試験 精度向上検討

③ 釘進行制御

釘の停止のタイミングについて、釘と正極間の電位の変化を観察し、適切なタイミングでサーボへフィードバックをかける



瞬時的な電位変化を捉え、即座にサーボを停止させることにより
確実に1層短絡を成立させることができた

図2-2. フロー

2.新規代替試験 精度向上検討

2-2. 以下3点の視点に注目して観察した。

①釘表面粗度

⇒先端表面の粗度の違いによる差はあるか？

②釘先端形状

⇒先端形状はどのようにしたら良いか？

③釘進行制御

⇒適切なタイミングでサーボへフィードバックをかけるには
どのようにすべきか？

1層短絡成功率

50%
(3/6)



91%
(10/11)

項目

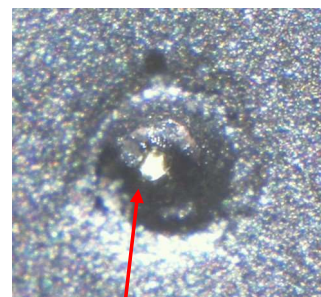
1. 新規代替試験 実験方法
2. 新規代替試験 精度向上検討
- 3. 1層短絡確認方法**
4. まとめ

3. 1層短絡確認方法

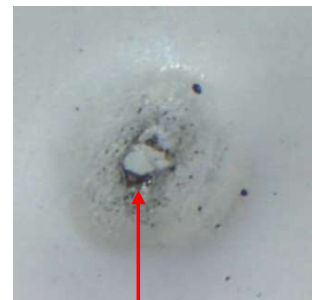
確認内容

セルを分解して観察

- ① 釘が負極到達から150～300 μ mで、釘-正極電位はピーク状の変化が発生した。
- ② 釘を停止後、発煙・破裂・発火などの事象が発生するか観察し、安全性を判定。
- ③ 試験後のセルを解体して、釘による貫通孔を観察した。その結果、1層目の負極には孔が確認された。さらに1層目のセパレータにも孔が確認され、周囲には、炭化したとみられる黒色のリング状の部位と、さらに周囲にはパレータが溶融したとみられる平滑なリング状の部位が、観察された。また1層目の正極は、凹みはあるものの貫通孔は観察されなかった。(図3-1)



負極に孔空き



セパレータに孔空き



正極に孔なし

図3-1. 解体後の負極、セパレータ、正極の実体顕微鏡像

3. 1層短絡確認方法

試験後の釘を観察

- ④ 正負極板が短絡した際に、釘先端が局部的に高温になったため極群の一部が溶融して釘の表面に付着する。釘の先端を確認したところ、セパレータの溶融物とみられる付着物が観察され、その長さは短絡部の1層分の深さに一致していた。(図3-2、3-3)
- ⑤ 付着部分の長さを観察することにより、短絡深さを測定し、1層短絡であることが推定できる。この方法によって1層短絡の誤判定をなくし精度の高い試験が可能となる。

角型セル

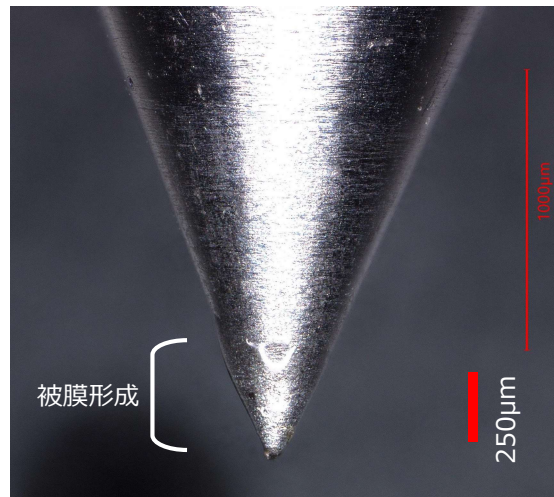


図3-2. 釘先端 (光学顕微鏡)

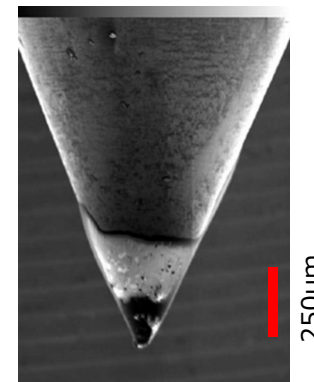


図3-3. 釘先端 (SEM)

カーボン検出

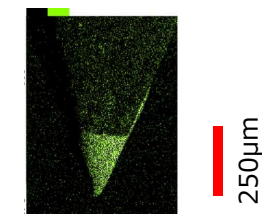


図3-4. 釘先端 (EDX)

3. 1層短絡確認方法

ラミネート型セル

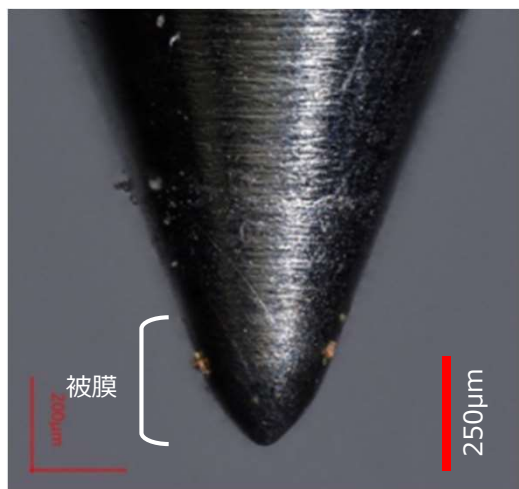


図3-5. 釘先端（光学顕微鏡）

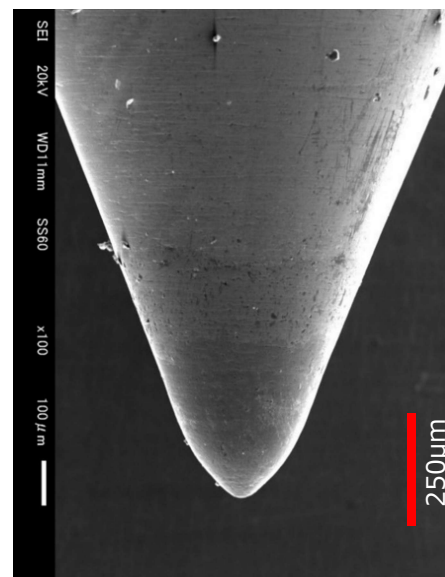


図3-6. 釘先端（SEM）

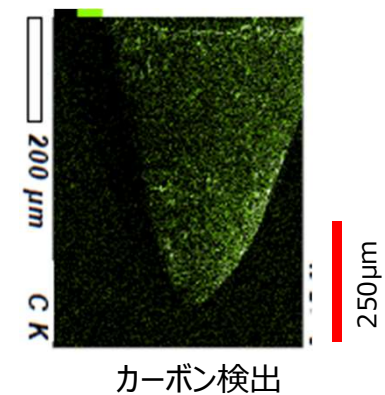


図3-7. 釘先端（EDX）

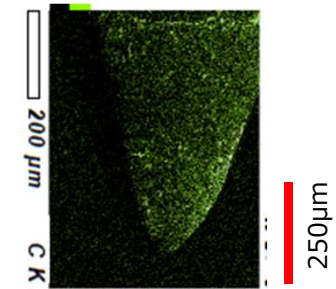
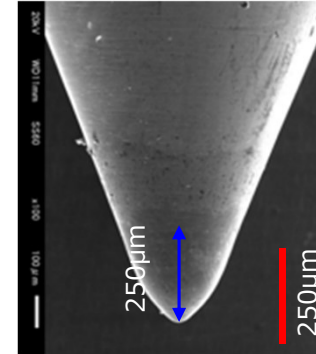
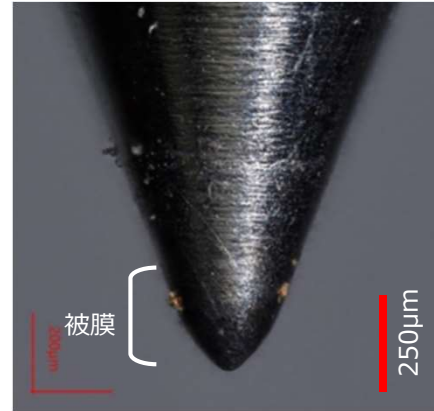
3. 1層短絡確認方法

短絡層数と深さの確認

ラミネート型セル

1層短絡

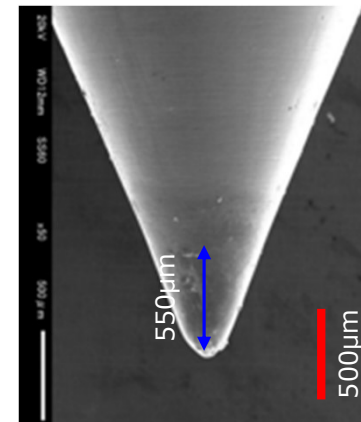
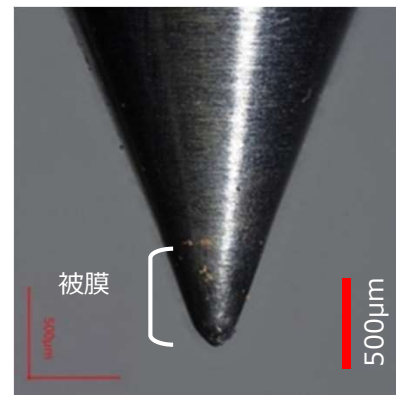
19-1



カーボン検出

2層短絡

19-5



カーボン検出

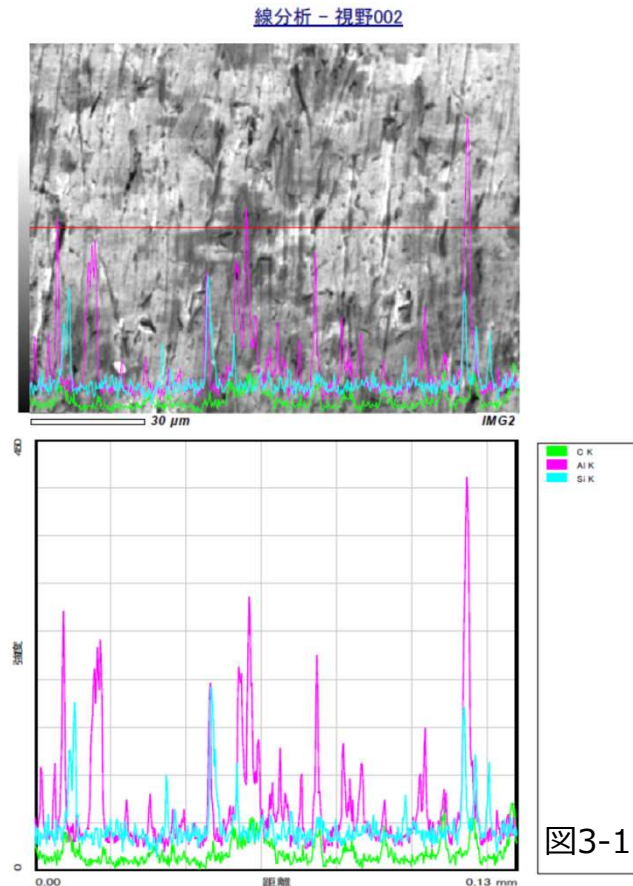
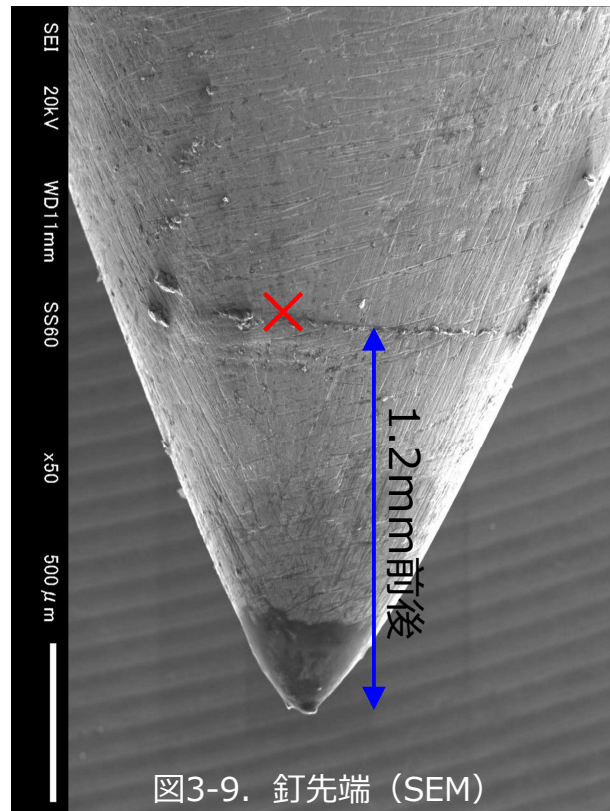


図3-8. 深さ確認

深さを計測することによって、短絡層数を見極める指標になり得る

3. 1層短絡確認方法

缶とのこすれ面 (EDX解析)



先端から1.2mm前後のところに境目があった。EDX解析するとアルミが検出され、アルミ外装ケースが由来と見える。

⇒この境目の距離を計測することによっても、短絡数を推定することが可能である

項 目

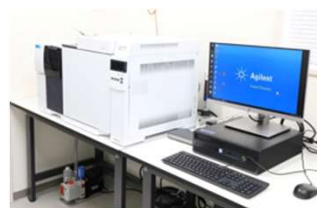
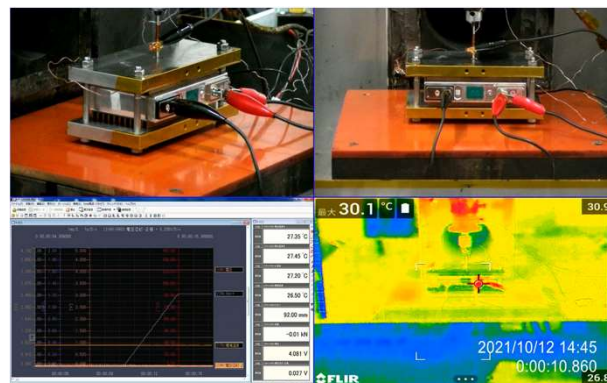
1. 新規代替試験 実験方法
2. 新規代替試験 精度向上検討
3. 1層短絡確認方法
4. **まとめ**

4.まとめ

1. Liイオンセルの新規代替試験において、釘の先端形状、表面粗度、速度制御の改良により、1層短絡の精度をあげることができた。
2. 試験後の釘表面を観察することにより、確実に短絡に至ったことが確認できる。
3. 今後、さらに容易で正確に1層短絡を制御可能な試験方法を確立する。

今回の実験場所

「陣内工業所 田原試験センター（愛知県田原市）」



Jinnai 株式会社 陣内工業所

〈エネルギーソリューション事業〉リチウムイオン電池の機能安全評価

事業所 本社：愛知県豊田市御幸町6-28

東京オフィス：東京都中央区日本橋兜町5-1

試験センター：愛知県田原市緑が浜4-1-43