

リチウムイオン二次電池の安全性試験時発生ガス分析

はじめに

リチウムイオン二次電池（以後、LiBと表記）は、自動車、航空機のような大型機器からPCや携帯電話のような小型で身近な機器など幅広い分野で使用されています。

製造メーカーはもとより、日常の生活に浸透している部品であるため、利用者（消費者）の安全への関心も高まってきています。また、海外では輸送などにかかる規制の一部に安全性試験が義務化されています。このLiB安全性試験時に発生するガスの分析例を紹介いたします。

安全性試験とガス分析手法

当社では主に、LiBの①釘刺し試験（短絡試験）、②圧壊試験、③過充電試験時に発生するガスを分析しています。試験条件は、輸出先の国の規格、またはその規格に準拠して実施します。発生ガス種は試験条件、雰囲気によりさまざまですが、汎用的なガス分析手法であるGC-TCD法、GC-FID法、GC-MS法と各種光吸収法を組み合わせ分析を行っています。

分析結果として、①安全性試験時の動画録画（図1）、②電圧、試験体温度、雰囲気温度（図2）、ガス組成及び発生量（図3、または図4）が得られます。ガス組成の分析は全量捕集ガス分析またはリアルタイムガス分析が選択できます。

試験の雰囲気は、大気、不活性ガス（Ar、N₂）が選択可能です。分析は、実際の使用環境に合わせ大気中で実施することが多いですが、LiB構成材料自体の熱分解挙動を把握するために、不活性ガス中で試験をすることも可能です。

全量捕集ガス分析

（図1～図3）

試験を密封容器内で行い、ガス拡散とファンによる攪拌で発生ガスを均一混合した後、一定量を容器から採取、あるいは溶液に捕集しラボでガス分析を行います。LiBから発生したガス種と総ガス量の情報取得ができます。図3に疑似劣化品の釘刺し試験のガス分析例を示します。発火を伴わなかった例で、電解液由来の成分が検出されています。このように、検出成分からLiBの構成材料、熱暴走時の分解挙動の情報が得られます。

リアルタイムガス分析

（図1、図2、図4）

試験を開放系、あるいは、気流中（空気、N₂、Ar）で行い、試験開始から終了までのガス放出挙動を着目成分毎にモニタリングすることも可能です。この方法は成分毎の放出

挙動、繰り返し試験時の放出挙動がその場観測できるという利点があります。図4には釘刺し試験時の分析結果を示しました。電解液の熱分解生成物と推察されるHFは低濃度で長時間継続して放出されている一方、可燃性のCH₄、C₂H₆、C₄H₁₀および有害なCOは釘刺し直後瞬時の発生する量が多いことがわかります。また、CH₄とCOはC₂H₆、C₄H₁₀に比べ、消失時間が長い傾向が観察されました。

おわりに

LiBは、今後資源面（燃料）、環境面（CO₂、NO_x、SO_x軽減）、エネルギー面で、益々市場に広がる製品です。身近な存在になった分だけ、安全性に対する関心も広い分野で高まっています。ガス分析を通して、製品改良、安全ライン観察のお手伝いできれば幸いです。

参考文献

- 1) 日刊工業新聞社 西田新一著
「機械機器破損の原因と対策」

お問い合わせ窓口

北関東営業所 佐々木行雄
TEL : 048-835-5211
FAX : 048-832-8222
E-mail : sasaki-yukio@nsst.jp

富津事業所 解析ソリューション部 化学解析室
藤井 直美、木村佳樹

TEL : 0439-80-2866
FAX : 0439-80-2767
E-mail : fujii-naomi@nsst.jp
kimura-kana@nsst.jp

広畑事業所 材料営業部 石田 明久

TEL : 079-236-0044
FAX : 079-236-1501
E-mail : ishida-akiyama@nsst.jp



図1. 安全性試験時の録画

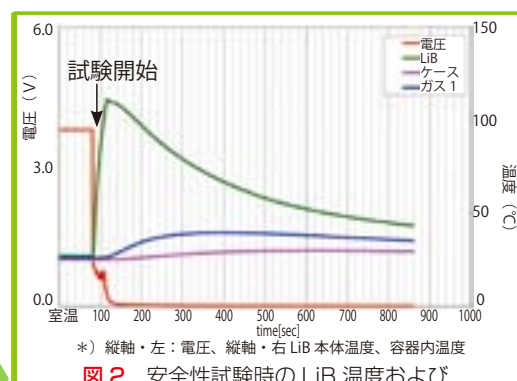


図2. 安全性試験時のLiB温度および電圧変化計測チャート

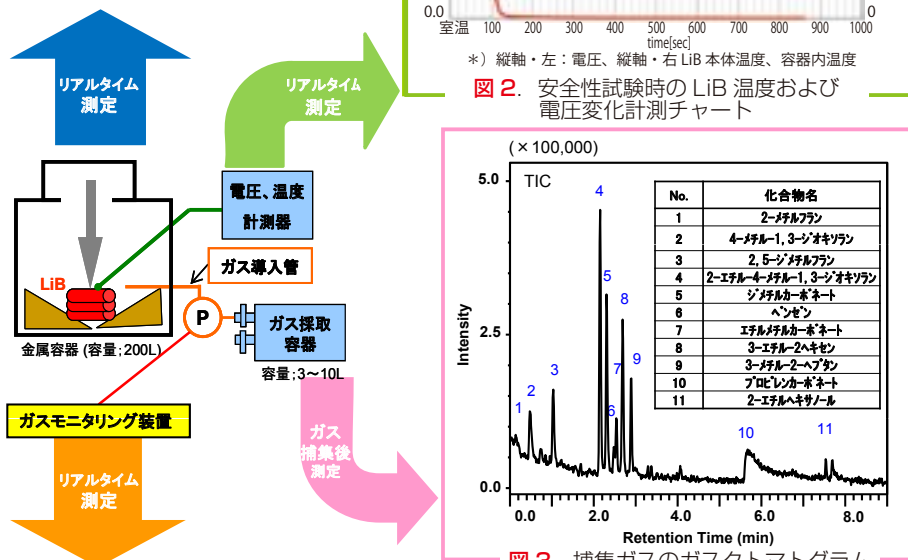


図3. 捕集ガスのガスクロマトグラム

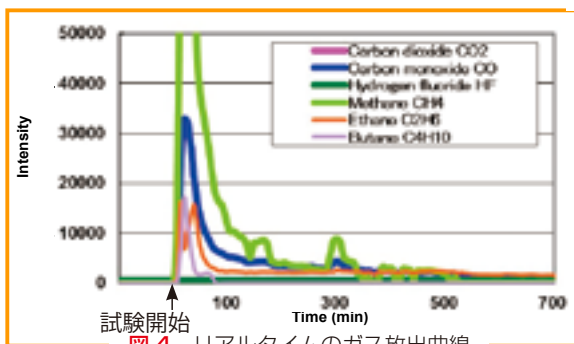


図4. リアルタイムのガス放出曲線

捕集ガスの分析では測定成分、成分濃度に適した検出器が選択できます。分解生物由来の有機系ガスについては質量分析計を使用しており、未知成分の定性、構造情報が得られます。一方、リアルタイム分析装置では無機成分と有機成分の同時分析が可能です。特に、HF等の腐食系ガス（その他に、HCl、NH₄など）についても分析ができるメリットがあります。