

電気自動車に関する実証実験
結果報告書
－蓄電池の燃焼・消火試験－

2026年3月

協力：国立研究開発法人産業技術総合研究所

1. 目的

リチウムイオンバッテリー（以下「LiB」）は可燃性の有機電解液を使用していることから、従来の水溶液系蓄電池と比べて発火しやすい点が課題である。LiB を使用した電気自動車（以下「EV」）や電力貯蔵システム（以下「ESS」）が不幸にも火災事故を起こした場合、大容量の LiB を多数使用していることから大規模な火災に至る可能性が高い。そのため迅速な消火が求められる。LiB に使用されている材料は多様であり、燃焼時には様々な種類のガスや粉塵が放出されると予想されるが、二次被害の防止や、消火活動に当たる者の健康を守るためには、LiB から放出されるガスや粉塵の種類や濃度を把握し、可燃性や毒性について認識した上で、十分な対策を講じておくことが重要である。LiB が発火した時に発生するガスについて調べた研究の例はいくつか文献に見られるが、小型の未劣化電池での評価が中心である。市場での EV の火災事故は、新車だけでなく、ある程度の距離を走行している車でも発生しており、そのような車の電池は、充放電の繰り返しや環境温度の変動等により、大なり小なり劣化が進んでいると考えられる。LiB の劣化には劣化の程度（State of Health : SOH）によって発火の起こりやすさや発火した時の発生ガスの種類や量等が変わることも予想され、劣化電池を使用した評価も不可欠と考えられる。しかし発生ガスにおける SOH の影響について調べた研究例は多くはない。そこで、将来的に劣化に伴う発生ガスの変化を評価することを見据えながら、LiB が熱暴走した時に放出されるガス、および発火して燃焼している時に発生しているガスおよび粉塵を、リアルタイムで分析・記録する試験系を構築し、市販の LiB を試料として加熱試験を実施する。

近年、EV 用の LiB には、高エネルギー密度を重視した NMC 系（三元系）正極を用いたものと、長寿命および高安全性を重視した LFP 系正極を用いたものの、大きく 2 種類の材料系のものがある。そこで、本試験では、数ある LiB の中から NMC 系と LFP 系それぞれ一種類ずつ選択して評価を行い、結果の違いについて調査する。

LiB の火災は、一度消火しても再発火するケースも多く、消火技術が十分には確立されていない点も問題である。そこで、迅速な消火手法として期待されている防火ブランケットでの消火試験も実施し、その効果を確認するとともに、ブランケットを取り外すタイミングを判断する基準を検討するために、消火後の LiB の温度や発生ガスの経時変化の計測も実施する。

2. 試験用電池（セル）

正極活物質として NMC 系（三元系）材料を用いたものと、LFP 系材料を用いたものの、2 種類の LiB について試験を実施する。

2.1 NMC 系セル

NMC 系セルとしては、日産より販売されている代表的な EV である LEAF の第二世代、型式 ZAA-ZE1 に使用されているセルを選択した。主な仕様を表 2-1 にまとめて示す。このセルを二直列二並列接続して 1 組としたユニットを構成し、2 ユニットの 1 セットとした 8 セル構成のモジュールとしており、そのモジュール 24 個で構成されている電池パックが実際の LEAF には搭載されている。パック全体では 192 セル、40 kWh、350 V とされている。

表 2-1 NMC 系セルの仕様

製造メーカ	AESC (オートモーティブエネルギーサプライ)
セル形状	ラミネート型 (パウチ型)
セルサイズ	W 261 mm × H 216 mm × D 7.91 mm
セル重量	914 g
正極活物質	LiNi _{1/3} Mn _{1/3} Co _{1/3} O ₂ (NMC111)
負極活物質	グラファイト (黒鉛)
公称容量	56.3 Ah
公称電圧 (平均電圧)	3.65 V

表 2-2 各 NMC 系セルの放電容量および供試試験

セル ID	供試試験	タブ形式	放電容量 (Ah)	容量維持率 (%)
NMC-01	加熱試験 (30°C min ⁻¹)	A	45.5	80.8
NMC-02	加熱試験 (15°C min ⁻¹)	A	46.3	82.3
NMC-03	消火試験	B	43.2	76.7
NMC-04	予備	B	45.5	80.8
NMC-05	予備	C	-	-
NMC-06	加熱試験 (5°C min ⁻¹)	A	46.3	82.3
NMC-07	消火試験	B	45.1	80.1
NMC-08	予備	C	-	-
NMC-09	消火試験	B	44.8	79.5
平均			45.2	80.3

試験には、実際に市場で使用され、約 2 万 km の走行実績のある EV から回収した駆動用バッテリーを解体して取り出されたセルを 9 セル購入して使用した。新品のセルに比べて容量が低下していることが予想されるが、10 時間率の充放電サイクルで容量を確認したところ、表 2-2 の通り、公称容量に対する容量維持率はいずれのセルも約 80% であった。表 2-2 には、それぞれのセルで実施した試験の情報も合わせて記載する。セルの電極タブの形状には 3 種類 (便宜上、タイプ A, B, C と分類する) があり、タイプ A のものを加熱試験、タイプ B のものを消火試験に用いた。

なお、セルの充放電には北斗電工製の HJ1010SD8 を用い、試験セルは温度 25°C の等温環境に保持した環境試験機の中に設置した。充電は 5.63 A 定電流 - 4.2 V 定電圧方式とし、電流が 563 mA まで低下するか、15 時間経過するか、どちらか早い方に至った時点で終了 (カットオフ) とした。放電は 5.63 A 定電流方式とし、2.5 V 到達時に終了とした。充放電間の休止時間は 5 時間とした。

いずれのセルも、加熱試験および消火試験を実施する直前に、上記と同様の充電条件で満充電状態 (SOC 100%) とした。

2.2 LFP系セル

LFP系セルとしては、BMWのM3およびM4（いずれもEVではない）にスターター用バッテリー69AH F80 F82 M3 M4に使用されているセル、LEV60Fを選択した。主な仕様を表2-3にまとめて示す。

試験セルは、新品のバッテリーを2個購入し、解体して回収した。バッテリー1個は4セルを直列して構成されており、公称電圧は13.2Vであった。

表 2-3 LFP系セルの仕様

製造メーカー	LEJ（リチウムエナジージャパン）※現在はGSユアサ
セル形状	角型（金属缶）
セルサイズ	W 171 mm×H 115 mm×D 55 mm
セル重量	2170 g
正極活物質	LiFePO ₄ （LFP）
負極活物質	グラファイト（黒鉛）
公称容量	69 Ah
公称電圧（平均電圧）	3.20 V

表 2-4 各LFP系セルの放電容量および供試試験

セルID	バッテリーID	供試試験	放電容量 (Ah)
LFP-01	LFP-A	予備	-
LFP-02	LFP-A	加熱試験 (30°C min ⁻¹)	71.2
LFP-03	LFP-A	加熱試験 (5°C min ⁻¹)	70.9
LFP-04	LFP-A	消火試験	71.4
LFP-05	LFP-B	予備	70.3
LFP-06	LFP-B	予備	70.8
LFP-07	LFP-B	予備	70.4
LFP-08	LFP-B	加熱試験 (15°C min ⁻¹)	70.0
平均			70.6

セルの充放電に用いた試験系はNMC系セルと同様であるが、充電は6.9A定電流-3.6V定電圧方式とし、カットオフ条件は690mAまたは15時間到達とした。放電条件は6.9A定電流、2.0Vカットオフとした。充放電間の休止時間は5時間とした。各セルの放電容量と供試試験を表2-4に示す。

3. 加熱試験

本試験では、試験セルをヒータによって通電加熱することによって熱暴走および発火させた時にセルから発生するガスの種類と成分量のリアルタイム評価を行った。また、セルから放出された粉塵の濃度についてもリアルタイムで計測した。

3.1 実施場所

試験セルの加熱試験は、国立研究開発法人産業技術総合研究所つくば中央事業所5群の敷地内にある、安全科学研究部門爆発安全研究グループが所有している爆発試験用小ピット-1（以下「小ピット」）にて実施した。通常は火薬類等の爆発試験用として用いられている直径 2.5 m のコンクリート製の小型円筒形ピットで、扉は鋼鉄製であり、200 g 程度までの爆薬の爆発実験に耐える仕様である。試験で使用する装置類は隣接する側室内に設置する。小ピット内の計測器具と側室の装置はケーブル孔を介して接続することができる。試験により発生したガスは、排気ファンを介してピット側壁の排気口から吸引された後に、スクラバーで処理される。小ピットの外観を図 3.1 に示す。



図 3.1 爆発試験用小ピット-1 と側室

3.2 試験装置

3.2.1 加熱試験の試験系

小ピット内の中央付近に試験セルを設置し、セル表面に貼付したヒータをデジタルプログラム調節計（CHINO 製 KP-1000）により一定の速度で昇温する形で加熱した。試験中のセルの表面温度、ピット内の室温、セルの開回路電圧（OCV）、および一部の試験（昇温速度 $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ での試験）ではセルの表面から外部への熱流束を、データロガー（OMRON 製 ZR-RX40）で記録し、セルの熱暴走挙動を評価した。また、セルの状況はビデオカメラ（SONY 製 FDR-AX30）で撮影し、小ピットに隣接する側室内に設置したモニタによりリアルタイムで映像を観察するとともに、動画として記録した。セルから発生するガスは、テフロンチューブを介して、セルの上側約 60 cm の位置から側室に設置したガス分析装置（3.2.2, 3.2.3 参照）まで吸引して分析した。また、ピット内に粉塵モニタ（3.2.4 参照）を設置して粉塵濃度を計測した。更に除塵フィルターユニットを取り付けたヒュームフード（AS ONE 製 ポータブルヒュームフード S 型）により分析用に供する粉塵を採取した。試験系の状況を図 3.2 に示す。

セル加熱用のヒータには坂口電熱製のスペースヒータを選択し、NMC系セルではSH1600LT (W 90 mm × H 110 mm × D 4 mm, 電圧 100 V, 容量 600 W)、LFP系セルではSH1350LT (W 80 mm × H 120 mm × D 4 mm, 電圧 100 V, 容量 350 W) を使用した。

温度計測用の熱電対には、東亜電器製のモールド表面センサ (MF-O-K) を使用し、測温対象物に貼付した。ただし、小ピット内の室温の計測にはφ1.2 mm の SUS シース熱電対 (JIS-K タイプ) を用いた。また、熱流束計測用の熱流センサには、トヨタ自動車製の Energy Flow (型番: T-標準□20-1.5) を使用した。

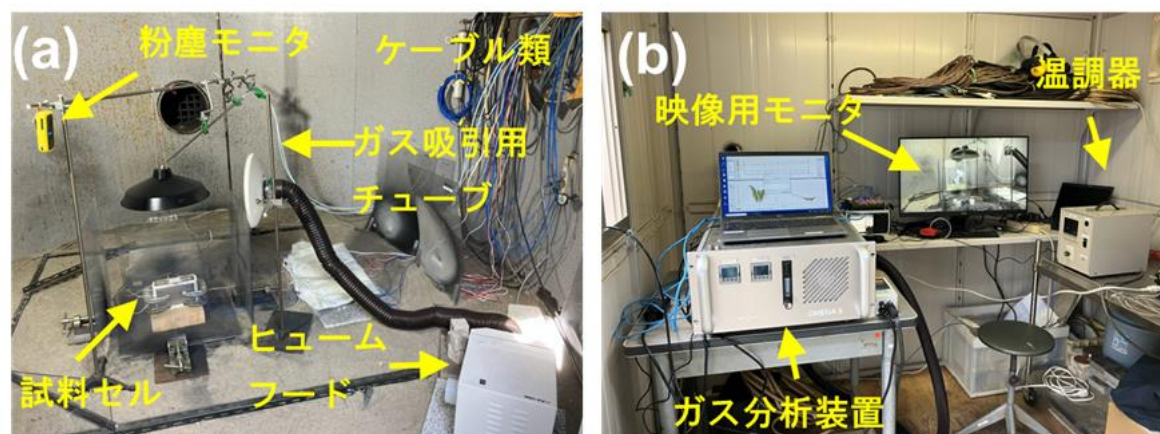


図 3.2 加熱試験の試験系の状況
(a) 爆発試験用小ピット-1 内, (b) 側室内

3.2.2 ガス分析装置

ガス分析用装置には、Bruker 製の多目的ガスアナライザー (OMEGA 5) を使用した。フーリエ変換赤外分光分析 (以下「FT-IR」) によりリアルタイムでガスの成分を判定し、モニタリングできることが特徴である。ポンプでガスを吸引してガスセル内にフローすることができ、パージガスの供給は不要であるためモバイルアプリケーションに適している。ガスセルは 191°C まで加熱可能な 5 m の多重反射型のメタルコートセル、検出器は液体窒素が不要で連続測定が可能な電子冷却 MCT 検出器を搭載している。波数分解能は最高 2 cm^{-1} である。正確な定量のために、計測するガスの圧力と温度を常に記録し、ソフトウェアによるシミュレーションにより、データベースに登録されている 350 種類以上の化合物について校正を要することなく定量評価を行うことができる。

本試験において、リアルタイムで評価する対象として指定したガスの種類を表 3.1 に示す。なお、指定したガス以外でも、データベースに登録されているものであれば、測定後のデータを解析する際に評価対象に追加して再解析を行うことは可能である。

小ピット内のガスは、長さ 4.3 m、外径 6.35 mm、内径 4.35 mm の PTFE チューブを通して側室に吸引し、ヒータにより 200°C に加熱したガス輸送用のフッ素チューブ (長さ約 2 m) を介することで、途中での凝集を防止しながら分析装置までフローさせた。チューブの先端は、火炎に炙られることを想定し、ガス採取口として SUS316 製の金属パイプ (外径 6.35 mm、内径 4.25 mm、長さ 0.7 m) に接続した。ガス流量は約 600 mL min^{-1} に調整した。1 秒換算でガスはチューブ内を約 0.8 m フローし、セルから放出されたガスは約 7.5 秒後に装置内に到達する。1 回の FT-IR 測定に要する時間は約 0.75 秒であり、SN 比向上のため 20 回毎に積算した 15 秒間の平均値としてデータを記録した。

今回の試験では、セルが発火した時の周囲の雰囲気ガスの成分と濃度をおおまかに評価することを目的に実施したものであり、熱暴走した時、および発火した時にセルから放出されるガスを厳密に定性・定量分析するものではない点には留意されたい。

表 3.1 FT-IR 測定においてリアルタイム評価の対象に指定したガスの種類

ガスの分類	具体的なガスの種類
高誘電率系溶媒	炭酸エチレン (EC), 炭酸プロピレン (PC)
低粘度系溶媒	炭酸ジメチル (DMC), 炭酸ジエチル (DEC), 炭酸エチルメチル (MEC)
酸化物系ガス	水蒸気 (H ₂ O), 二酸化炭素 (CO ₂), 一酸化炭素 (CO)
炭化水素系ガス	メタン (CH ₄), エタン (C ₂ H ₆), エチレン (C ₂ H ₄)
フッ化物系ガス	フッ化水素 (HF), フッ化ホスホリル (POF ₃)
アルコール, その他	メタノール (MeOH), エタノール (EtOH)

3.2.3 補助ガス分析装置

FT-IR 分析は双極子モーメントが変化する分子振動を検出する測定法であり、多数の分子を同時に評価できるが、H₂ や O₂ 等の同一原子から成る 2 原子分子では双極子モーメントが変化しないため赤外吸収が起こらず、検出できないという課題がある。そこで本試験では、補足的に拡散式ガス検知器 (SAFEGAS 製 MicMeta-R4) を用いて H₂ と O₂ の分析を行った。本装置は購入時に目的に応じて任意の 4 種類のガス検知器を指定して複合 4 ガス検知器として構成することができ、基本構成は CO, O₂, H₂S, 可燃性ガス (爆発下限濃度: LEL を基準にした濃度を表示) となっているが、本試験用には H₂S 検知器の代わりに H₂ 検知器を搭載した構成を選択した。本装置で検出できる各ガス種の測定範囲、分解能、および測定原理を表 3.2 に示す。

小ピット内のガスは、採取口には 3.3.2 のガス分析装置と同様に SUS316 製金属パイプを使用し、長さ 4.3 m、外径 6.0 mm、内径 4.0 mm の PTFE チューブを通して電動ポンプによって側室に吸引して装置にフローさせた。ガス流量は 350 mL min⁻¹ であり、ポンプと装置との間のチューブの距離 (約 40 cm) も含めると、セルから放出されたガスが装置に到達するまでには約 11 秒を要すると試算される。

なお、拡散式ガス検知器サンプリング間隔は 5 秒とした。

表 3.2 拡散式ガス検知器の仕様

ガス種	測定範囲	分解能	ガスセンサの原理
CO	0 ~ 30 vol%	0.1 vol%	電気化学式
O ₂	0 ~ 5,000 ppm	1 ppm	電気化学式
H ₂	0 ~ 5,000 ppm	1 ppm	電気化学式
可燃性ガス	0 ~ 100 LEL%	1%LEL	煤燃焼式

3.2.4 粉塵計測装置

試験セルの熱暴走によって放出される、およびセルの燃焼によって生成する粉塵の濃度を計測するために、小ピット内に粉塵モニター (TROLEX 製 XD1+) を設置した。ハンディタイプの小型の装置で、

内部を 0.1 L min^{-1} で流れる粒子を OPC 光散乱光度計によりリアルタイムで計測するものである。計測できる粒子のサイズは $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ であり、PM1, PM2.5, PM4.25, および PM10 の 4 段階で、 $\mu\text{m m}^{-3}$ 単位での濃度を記録できる(なお、PM x は直径 $x \mu\text{m}$ 以下の微小粒子状物質を指す)。本試験ではサンプリング間隔を 10 秒としてデータの記録を行った。

3.2.5 粉塵評価装置

3.2.1 で述べたように、発生した粉塵の一部はポータブルヒュームフードを使用して除塵フィルターに吸着させ、回収した。ヒュームフードのダクト径は吸気側/排気側ともに $\Phi 75 \text{ mm}$ であり、仕様上の最大静圧は 0.34 kPa 、最大風量は $3.4 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1}$ であった。除塵フィルターにはポリエステル不織布が使用されており、 $10 \mu\text{m}$ 以上の比較的大きい粒子を 98%以上捕集できるとされている。

除塵フィルターは試験毎に交換した。フィルターに吸着している粉塵は、ドラフトにてスパチュラを使用して掻き落として回収した後、走査型電子顕微鏡(以下「SEM」)(JEOL 製 JSM-IT200)で粒子サイズと形状を観察した。また、SEM に付帯されているエネルギー分散型 X 線分析装置(以下「EDS」)(JEOL 製 EX-94460T4L41)により、特定箇所の元素分析を行った。

3.3 試験条件

加熱試験に供した試験セルは、NMC 系は NMC-01, -02, -06、LFP 系は LFP-02, -03, -08 の各 3 セルであり、ヒータの昇温速度を $5, 15, 30^\circ\text{C min}^{-1}$ の 3 水準として試験を実施した。各セルの昇温速度は表 2.2、表 2.4 および表 3.3 に記載した。小ピット内の温度は制御せず、室温で実施した。

ヒータは、セルの発火が確認されるか、ヒータの温度が 400°C に到達するまで加熱を継続した。ただし LFP-03 の試験では、セルの加熱だけでは発火しない場合でも放出されるガスに着火できるように、試験セルの直上約 7 cm の位置に直径 0.5 mm のニクロム線を設置し、側室のスライダック(東京理工舎リコースライダートランス RSA-10)と接続して手元スイッチにより通電加熱が可能な状態とした。ニクロム線の直流抵抗は約 3.6Ω であり、 5 A の電流印加時に 90 W の発熱となるように設計した。

試験セルへの熱電対の貼付位置(以下「温度計測箇所」)、ヒータと接触させて加熱した位置、小ピット内に配置した時の状況等について、概略を図 3.4~3.8 に示す。

ヒータはセルの最も面積の大きな面に中心位置を合わせる形で、NMC 系セルでは片面のみ、LFP 系セルでは両面に配置した。NMC 系セルでは、小ピット内に設置した時に上になる面にヒータを配置した(図 3.5)。また、セルのサイズに比べてヒータが小さいので、熱をセルの全面に効率よく伝播させるために、ヒータとセルの間にセルとサイズを合わせた厚さ 2 mm のアルミニウム板を挟む形とした(図 3.4)。一方、LFP 系セルでは、表面に浅い窪みがあり、ヒータとセルを直接接触させるとその部分に隙間ができるため、アルミ箔を挟んで隙間を埋めるよう工夫した(図 3.6)。また、セルは縦置きとし、小ピット内に設置した時に扉を向いている側を便宜的に正面、その対面側を背面とした。

ヒータには加熱面の長辺側の中心部一ヶ所に熱電対を貼付し、そこで計測される温度を温調器で制御する形とした(温度: T1)。ただし LFP 系セルではヒータを正面と背面とで計二枚使用したが、熱電対を貼付するのは正面側のみとした(図 3.6)。

セルの温度はヒータの温度計測位置に近い位置のセル表面(温度: T2)と、そのちょうど対面側の表面(温度: T3)の二ヶ所に熱電対を貼付して計測した。

ヒータの熱を効率よくセルに伝達させるため、セルと接触していない側の面にはセラミックファイバ

一断熱材（イソライト工業製, イソウール 1260 ブランケット, 厚さ 6 mm）で断熱した。LFP 系セルでは側面全体に断熱材を捲回してカバーした（図 3.7）。断熱材の外側には拘束板として厚さ 5 mm のステンレス板（SUS304）を配置し、クランプで挟んで全体を固定した（図 3.8）。

試験セルは直接地面の上には置かず、煉瓦の上に設置した。LFP 系セルにおいては、電池缶の底が直接煉瓦に接しないよう、煉瓦の上に断熱材を敷いた。試験セルの周囲に配置された各部材の位置関係の概略を図 3.9 に示す。

セルが熱暴走および発火した時の状況を映像で撮影するに当たって、放出される粉塵でビデオカメラのレンズが汚染されたり、飛び散った破片で破壊されたりすることが危惧されたため、試験セルの四方にはポリカーボネート製の透明な衝立を立てて保護を図った。

試験実施スケジュールと、当日の温湿度等の気象データを表 3.3 にまとめて示す。なお、気温と湿度は気象庁のつくば市館野での観測記録から転載した。NMC 系セルの試験を実施した日の天候は晴れ、LFP 系セルでは両日とも曇りであった。

加熱試験の一連の作業手順は以下の通りである。

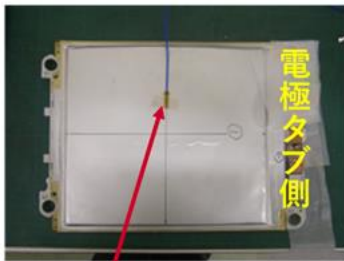
- ① セットアップが完了したら、粉塵計測を開始する。
- ② ガス分析装置（拡散式ガス検知器）の測定を開始する。
- ③ ビデオカメラでの撮影を開始する。
- ④ ポータブルヒュームフードを作動させる。
- ⑤ 小ピットから退避し、扉を閉める。
- ⑥ ガス分析装置（FT-IR）の測定を開始する。
- ⑦ ⑥と同時に、データロガーでの温度と OCV（および熱流束）の記録を開始する。
- ⑧ ⑦の 5 分経過後にヒータの加熱を開始する。
- ⑨ 試験セルが熱暴走し、発火することを確認する。

発火に至らない際にあえて着火させる場合は、予めセルの付近に配線しておいたニクロム線を通電加熱し、雰囲気ガスへの着火を試みる。

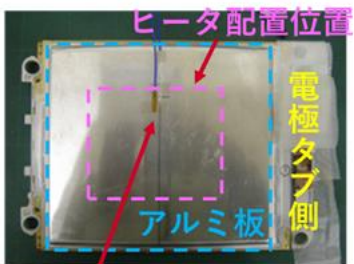
- ⑩ 熱暴走が確認されたら、ヒータへの通電を停止し、小ピットの排気ファンを稼働させる。
- ⑪ ガス分析装置（FT-IR および拡散式ガス検知器）の測定を終了する。
- ⑫ 試料電池の表面温度が十分に低下するまで放置する。
- ⑬ マスクと作業用手袋を装着し、扉を開けて小ピットに立ち入り、ビデオカメラとポータブルヒュームフード、および粉塵計を停止し、試験セルと除塵フィルターを回収する。
- ⑭ ピット内に散乱した破片を回収し、機器類の清掃を行う。
- ⑮ 次の試験の準備に移行する。

NMC 系セル、および LFP 系セルの加熱試験において、データロガーの各チャンネルに記録したデータの種類はそれぞれ表 3.4 と表 3.5 に示す。

セルの上面側

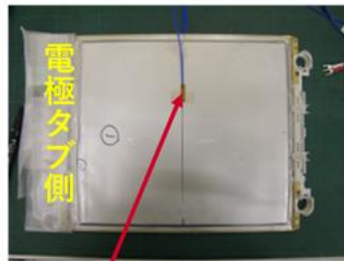


上側温度(T2)計測点

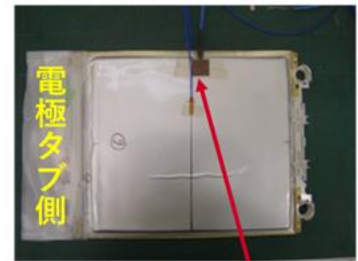


ヒータ温度(T1)計測点
セル上側にアルミ板を置き、
その上にヒータを配置

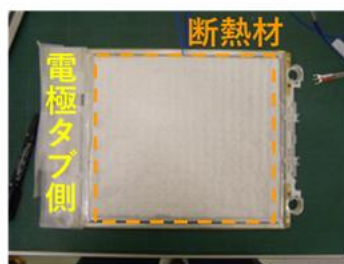
セルの下面側



下側温度(T3)計測点



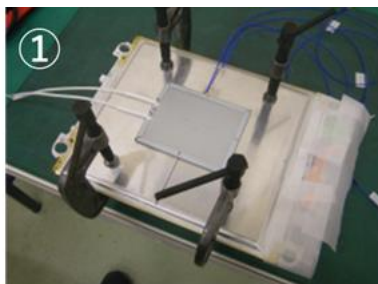
熱流束 (ϕ) 計測点



セル下側は断熱材と接触させ、
その下にアルミ板を配置

NMC-06の試験時では、
セルの下側に熱流センサ
を貼付

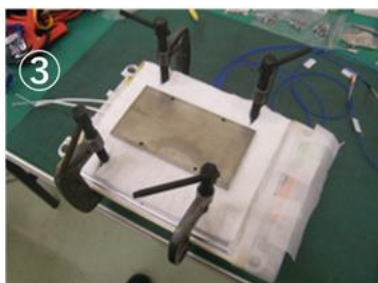
図 3.4 NMC 系セル加熱試験時の温度計測箇所およびヒータ配置位置



① 上下のアルミ板をクランプで
挟んでセルを固定し、上側の
アルミ板の上にヒータを設置



② セルの上側を断熱材で被覆



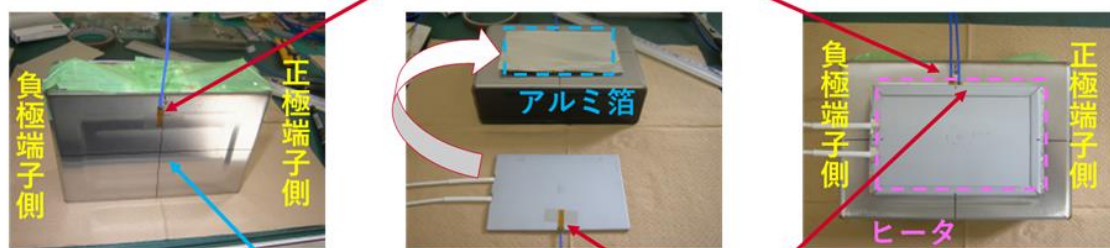
③ ヒータのある位置にステンレス板を配
置し、クランプで挟んでヒータを固定



④ 小ピット内に煉瓦を足にする形で
配置し、ケーブル類を配線

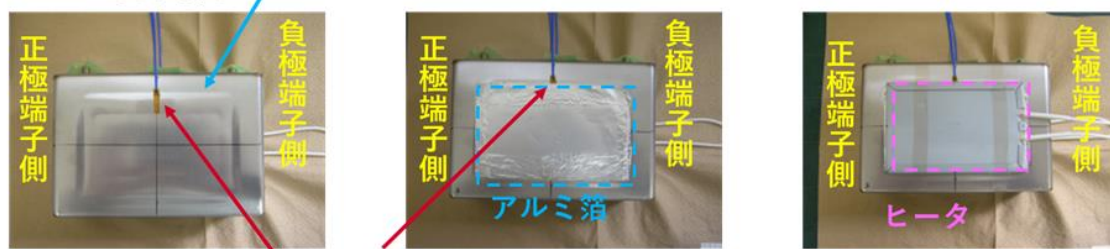
図 3.5 NMC 系セルの拘束と小ピット内への設置の概要

セルの正面側



セル表面に小さな窪みがあり、セルとヒータとの間に隙間が生じるのでアルミ箔で埋める。

セルの背面側



背面側温度(T3)計測点

図 3.6 LFP 系セル加熱試験時の温度計測箇所およびヒータ配置位置



図 3.7 LFP 系セルの断熱

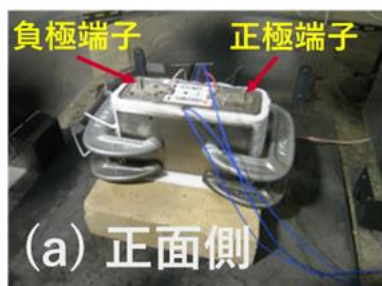


図 3.8 LFP 系セルの拘束と小ピット内への設置の概要
(a) 正面側, (b) 背面側

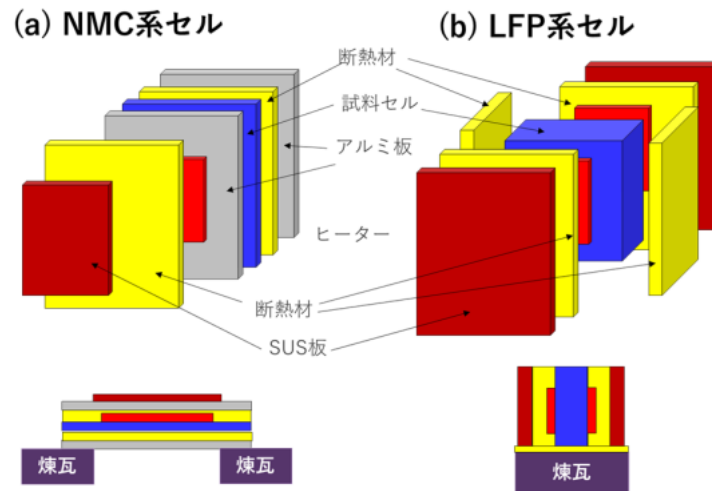


図 3.9 試験セルの周囲に配置された各部材の位置関係の概略図

表 3.3 加熱試験の実施スケジュールと気象状況

(* 気温と湿度は気象庁のつくば市館野での観測記録による

https://www.data.jma.go.jp/stats/etrn/index.php?prec_no=40&block_no=47646&year=2025&month=&day=&view=)

セル ID	昇温速度	試験開始 日時 (加熱開始)	試験終了 日時 (記録停止)	ピット内室温			気温 (°C) *			湿度 (%) *		
				最高 (max)	最低 (min)	平均(ave)	最高 (max)	最低 (min)	平均(ave)	最高 (max)	最低 (min)	平均(ave)
NMC-01	30°C min ⁻¹	10/30 10:05:00	10/30 11:16:41	max: 69.3	min: 16.3	ave: 17.9	max: 16.2	min: 15.4	ave: 15.8	max: 54	min: 50	ave: 52
NMC-02	15°C min ⁻¹	10/30 16:05:00	10/30 16:56:13	max: 66.4	min: 17.8	ave: 20.3	max: 17.1	min: 15.3	ave: 16.2	max: 66	min: 59	ave: 64
NMC-06	5°C min ⁻¹	10/30 13:27:00	10/30 14:48:39	max: 57.0	min: 18.7	ave: 19.5	max: 18.3	min: 17.6	ave: 18.1	max: 51	min: 49	ave: 50
LFP-02	30°C min ⁻¹	10/29 10:40:00	10/29 13:02:04	max: 18.7	min: 16.4	ave: 17.2	max: 16.1	min: 14.7	ave: 15.7	max: 53	min: 45	ave: 48
LFP-08	15°C min ⁻¹	11/5 13:45:00	11/5 17:25:43	max: 17.7	min: 14.5	ave: 15.1	max: 13.3	min: 11.8	ave: 12.4	max: 86	min: 77	ave: 82
LFP-03	5°C min ⁻¹ & 着火	10/29 14:22:00	10/29 16:35:45	max: 81.7	min: 16.7	ave: 19.4	max: 15.5	min: 14.2	ave: 15.0	max: 61	min: 54	ave: 57

表 3.4 NMC 系セルの加熱試験における計測データ

計測項目	計測対象／位置	略号	計測チャンネル
ヒータ温度	ヒータ	T1	Ch.1
セル温度	試験セルの上側表面	T2	Ch.2
	試験セルの下側表面	T3	Ch.3
環境温度	小ピット内	T9	Ch.9
電圧	試験セルの OCV	V1	Ch.10
熱流束	試験セルからの熱流束 (NMC-06 のみ)	H1	Ch.14

表 3.5 LFP 系セルの加熱試験における計測データ

計測項目	計測対象／位置	略号	計測チャンネル
ヒータ温度	ヒータ	T1	Ch.1
セル温度	試験セルの扉側（正面側）表面	T2	Ch.2
	試験セルの奥側（背面側）表面	T3	Ch.3
環境温度	小ピット内	T9	Ch.9
電圧	試験セルの OCV	V1	Ch.10
熱流束	試験セルからの熱流束 (LFP-03 のみ)	H1	Ch.14

3.4 試験結果

3.4.1 NMC 系セル

3.4.1.1 熱暴走挙動

NMC 系セルの加熱試験では、いずれの昇温速度においても発火が認められた。ヒータの加熱を開始した時間を起点とした時の、温度、OCV、そして $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ で昇温した NMC-06 については熱流束の計測値の時間変化を、昇温速度の速い試験から順に、図 3.10、図 3.11、図 3.12 に示す。またセパレータのシャットダウンの開始と完了、ガスの噴出、発火および鎮火した時の経過時間、ヒータの温度 (T1)、およびヒータ側 (上側) のセルの表面温度 (T2) を表 3.6 に示す。なお、シャットダウンの開始は OCV が急落した時、完了は OCV が 0 で継続する状態になった時とした。また、ガス噴出と発火、鎮火についてはビデオカメラの記録映像から判断した。

シャットダウンとはセパレータの融解と収縮によって正極と負極の間でイオンが移動できなくなり、電池が機能を喪失することであるが、試験セルではシャットダウン完了と発火がほぼ同時となっており、シャットダウンというより発火によって OCV が計測不能になったと考えるべきであろう。

ガス噴出は、電解溶媒の蒸発や SEI (負極表面に形成されている、電解液成分の分解生成物で構成された、イオン電導性を有する被膜) の分解によって生成したガスの増加によって生じた内圧上昇と、ラミネートの融着成分の融解とによって生じたと考えられる。図 3.10 ~ 3.12 ではガス噴出のタイミングで T2 や T3 の低下や停滞が観察されている。

NMC 系セルでは、ガス噴出、シャットダウン、発火の順に熱暴走が進行しているが T1 と T2 のいずれにおいても昇温速度が遅いほど低かった。これはヒータから電池内部への熱伝導が遅いことと関連している。

表 3.7 に燃焼継続時間と T1、T2、およびヒータのない下側のセル表面温度 (T3) の最高到達温度をまとめた。セルの下側の表面温度の方が上側よりも高温に達した。昇温速度が遅いほど燃焼が長く継続し、より高温まで上昇しており、激しく燃焼したことがうかがわれる。昇温速度が速い場合はガス噴出から発火までの時間も短く、発火した時点で燃料となる溶媒がセル内により多く残留していたと推察される。以上の結果から、本試験に用いた NMC 系セルは、急速に加熱した方が、熱暴走開始温度は高くなるものの、発火に至った際にはより激しく燃焼する傾向があると結論づけられる。

図 3.12 には温度と OCV の他に熱流束もプロットされている。熱流センサはセルの下側に貼付されており、セルの上側のヒータの発熱がセルを通過して下側の表面からセルの外部に放出されている熱の流束 (1 m^2 当たりの放熱量) を表している。ヒータの加熱開始後は、ほぼ線形に放熱が増加しているが、ガス噴出が起きた時には噴出による吸熱の影響で放熱が低下している。また、発火が起きる 200 秒ほど前から放熱の急増が認められており、セル内で何らかの発熱反応が開始したことが示唆される。同様の変化は T3 でも生じているが、熱流束の方がより顕著に変化しており、熱流センサにはセルの熱暴走の予兆を早期に検出できる可能性が期待できると思われる。

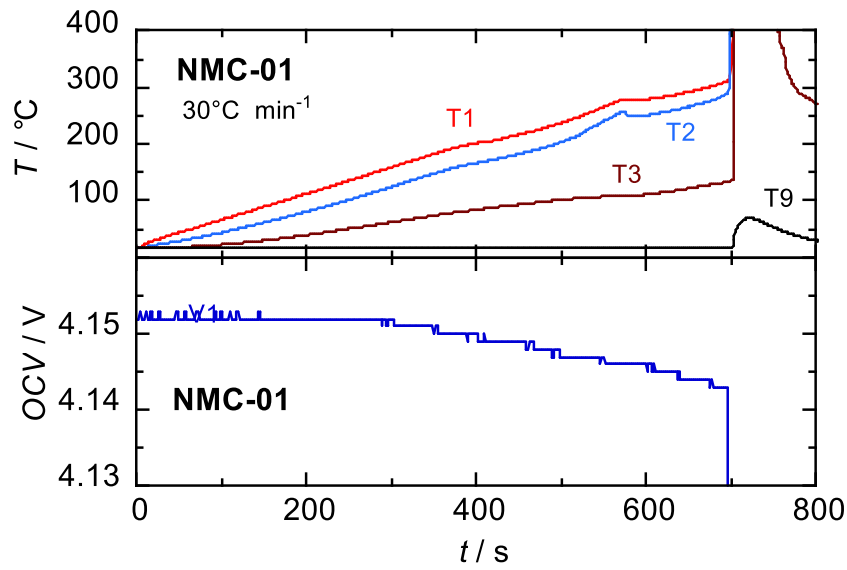


図 3.10 NMC-01 の加熱試験 ($30^\circ\text{C min}^{-1}$) における温度と OCV の経時変化

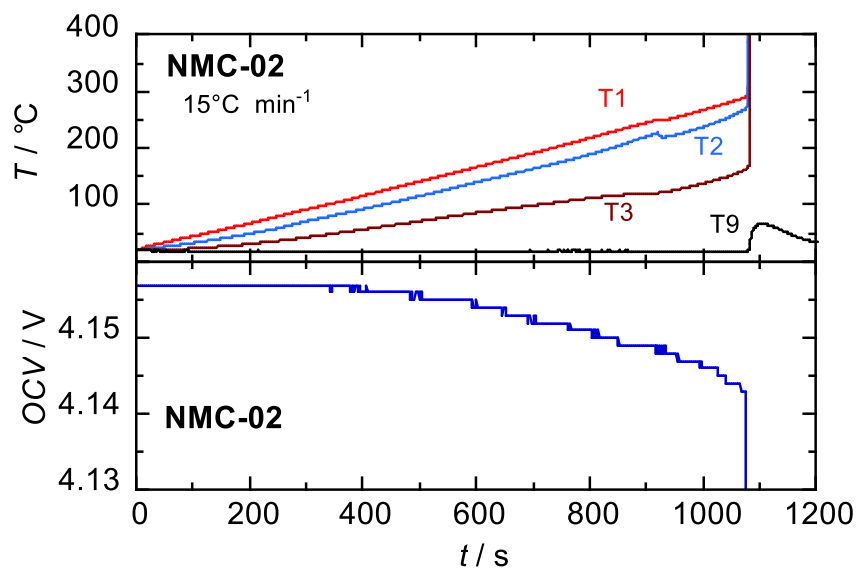


図 3.11 NMC-02 の加熱試験 ($15^\circ\text{C min}^{-1}$) における温度と OCV の経時変化

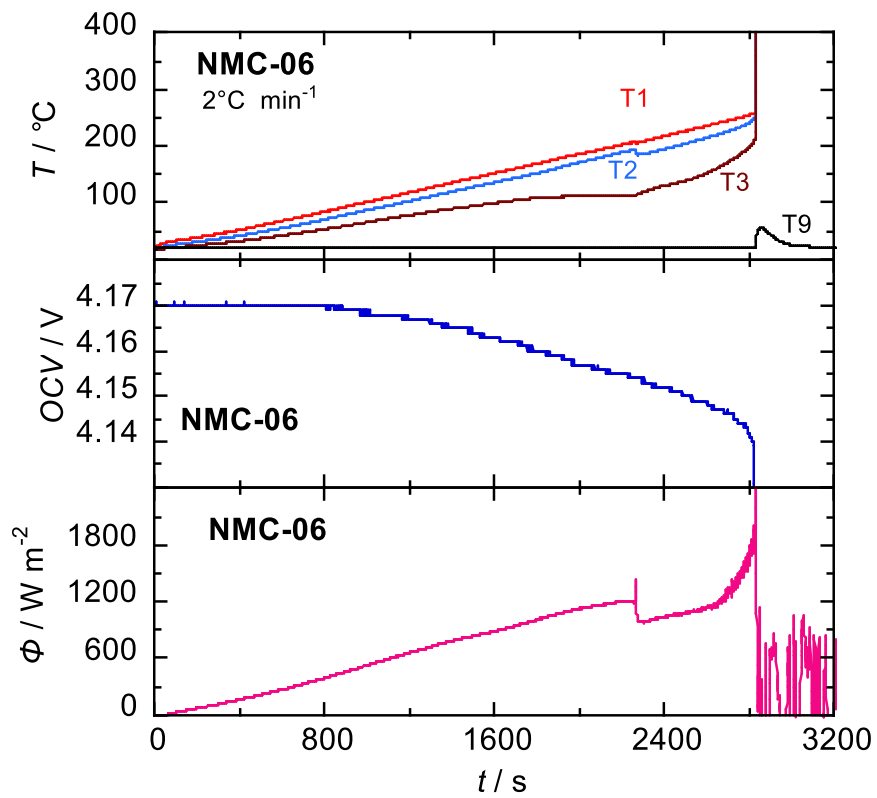


図 3.12 NMC-06 の加熱試験 ($5^{\circ}\text{C min}^{-1}$) における温度と OCV、およびセル表面からの熱流束の経時変化

表 3.6 NMC 系セルの熱暴走挙動

セル ID		NMC-01	NMC-02	NMC-06
昇温速度 ($^{\circ}\text{C min}^{-1}$)		30	15	5
シャットダウン開始	経過時間 t/s	694	1077	2825
	ヒータ温度 T1 / $^{\circ}\text{C}$	311.7	291.2	258.4
	セル温度 T2 / $^{\circ}\text{C}$	289.7	271.5	248.7
	セル温度 T3 / $^{\circ}\text{C}$	133.5	162.8	210.8
シャットダウン完了	経過時間 t/s	704	1084	2840
	ヒータ温度 T1 / $^{\circ}\text{C}$	467.2	414.7	455.3
	セル温度 T2 / $^{\circ}\text{C}$	603.2	593.0	585.5
	セル温度 T3 / $^{\circ}\text{C}$	724.9	657.9	833.3
ガス噴出開始	経過時間 t/s	571	920	2261
	ヒータ温度 T1 / $^{\circ}\text{C}$	279.6	250.0	207.1
	セル温度 T2 / $^{\circ}\text{C}$	258.4	226.8	193.9
	セル温度 T3 / $^{\circ}\text{C}$	108.6	121.1	113.6
発火	経過時間 t/s	696	1077	2825
	ヒータ温度 T1 / $^{\circ}\text{C}$	313.6	291.2	258.4
	セル温度 T2 / $^{\circ}\text{C}$	297.5	271.5	248.7
	セル温度 T3 / $^{\circ}\text{C}$	133.9	162.8	210.8
鎮火	経過時間 t/s	806	1160	2902
	ヒータ温度 T1 / $^{\circ}\text{C}$	622.4	618.1	600.8
	セル温度 T2 / $^{\circ}\text{C}$	624.8	632.4	655.6
	セル温度 T3 / $^{\circ}\text{C}$	272.5	626.8	655.6

表 3.7 NMC 系セルの熱暴走事象間の時間と最高到達温度

セル ID	NMC-01	NMC-02	NMC-06
昇温速度 ($^{\circ}\text{C min}^{-1}$)	30	15	5
ガス噴出からシャットダウン開始までの時間 t_a/s	123	157	564
ガス噴出から発火までの時間 t_b/s	125	157	564
燃焼継続時間 t_c/s	110	83	77
ヒータの最高到達温度 $T1_{\text{max}} / ^{\circ}\text{C}$	639.6	625.3	602.1
ヒータ側 (上側) セル表面の最高到達温度 $T2_{\text{max}} / ^{\circ}\text{C}$	668.7	651.7	627.6
下側セル表面の最高到達温度 $T3_{\text{max}} / ^{\circ}\text{C}$	850.5	846.3	834.2

3.4.1.2 発生ガスの経時変化

加熱試験中に FT-IR で計測した発生ガスの濃度の経時変化を、NMC-01 (昇温速度 $30^{\circ}\text{C min}^{-1}$)、NMC-06 ($15^{\circ}\text{C min}^{-1}$)、NMC-02 ($5^{\circ}\text{C min}^{-1}$) の順に図 3.13、図 3.16、図 3.19 に示す。図中の破線は、時間の早いものから、ガスの噴出、発火、および鎮火が確認されたタイミングを示している (NMC-02 だけは、ガスの噴出がグラフの起点より前に発生しているため、発火と鎮火のみとなっている)。

図 3.13 から、ラミネートが開封した時に噴出したガスの主成分は炭酸ジエチル (以下「DEC」) であり、他に炭酸エチルメチル (以下「MEC」) やエタン (以下「 C_2H_6 」) が含まれていることがわかる。DEC と MEC は一般的にリチウムイオン電池の電解液で使用されている電解液の溶媒の成分であり、それぞれの沸点は約 126°C と約 102°C なので、加熱によりセル内で蒸発し、内圧が上昇してラミネートの開封に至ったと考えられる。エタンは SEI の熱分解によって発生したものと思われる。発火後はこれらのガスの発生量が減少するとともに、炭酸エチレン (以下「EC」)、二酸化炭素 (以下「 CO_2 」)、および一酸化炭素 (以下「CO」) が急激に増加している。DEC やエタンが燃料となって燃焼したことがうかがわれる。EC は DEC や MEC と同様に LiB の代表的な溶媒の 1 つであるが、沸点が約 240°C と高いので、DEC や MEC より遅れて、より高温まで加熱されてから蒸発したと推察される。発火後しばらくしてから水蒸気 (以下「 H_2O 」) の発生が起き、更に遅れてフッ化水素 (以下「HF」) の発生が始まっている。これらは、電池の構成材料であるセパレータ (ポリエチレンやポリプロピレン等) や電極の結着剤 (ポリビニリデンフルオライド等) の燃焼生成物ではないかと推察される。電解支持塩の LiPF_6 も、水蒸気と反応すると HF が発生することが知られており、HF の発生源となった可能性がある。 CO_2 と HF は、セルが鎮火した後も長時間に渡って検出し続けており、鎮火後の NMC 系セルに近づく際には特に HF を意識した対応が必要と思われる。濃度や発生継続時間に差異はあるものの、NMC-06 や NMC-02 でも同様のガス種の発生が確認されており、加熱時の NMC 系セルのガス発生挙動に関して昇温速度の影響は少ないと言える。

拡散式ガス検知器で計測したガスの経時変化を図 3.14、図 3.17、図 3.20 に示す。発火後のセルからは水素 (以下「 H_2 」) が発生していることや、発火直後の燃焼には大気中の酸素 (以下「 O_2 」) を消費していることがわかる。CO については比較のため FT-IR で計測した値も破線で追加したが、ガス検知器での計測結果は FT-IR よりもやや遅れて変化しており、従って水素や酸素も実際にはプロットよりも早く変化していると考えられる。濃度にも差が見られ、FT-IR の方が低い値が示されているが、15 秒間の積算で平均化していることや、精度の差によると思われる (一般に、FT-IR の方が電気化学式のガスセンサよりも正確性や信頼性は高いとされている)。

3.4.1.3 粉塵の発生挙動

粉塵モニタで計測した、小ピット内の粉塵濃度の経時変化を図 3.15、図 3.18、図 3.21 に示す。粉塵濃度のリアルタイムの計測値だけでなく、粉塵に暴露しながら人が作業を行うケースを想定して、時間加重平均 (Time Weighted Average : TWA) を求めた結果もプロットした。粉塵のサイズによって、PM1、PM2.5、PM4.25、PM10.0 の 4 段階で分類したが、PM1 以外の結果はほぼ一致しており、PM1 との差も小さいので、検出された粉塵のサイズは概ね $2.5\ \mu\text{m}$ 以下であり、大半は $1.0\ \mu\text{m}$ 以下であることがわかった。

ガス分析の結果と比較すると、 CO_2 や CO の発生ピークとほぼ同様の時間帯に粉塵濃度のピークが一つ認められており、これらは主に溶媒が燃焼した際に燃え残った煤に対応するものと推察される。セル

の鎮火後にも長時間に渡って数回の粉塵濃度のピークが生じているが、ビデオカメラの映像では鎮火後のセルからガスや微粒子が放出されている様子は明確には認められておらず、これらの原因は不明である。小ピットの中に粉塵を含んだ特殊な気流が発生した可能性や、セルの熱暴走によってピット内に拡散して浮遊しているイオンや分子が徐々に反応や凝集して微粒子として検出されるように変化している可能性が考えられる。

3.4.1.4 粉塵の成分

NMC 系セルの試験後に回収した粉塵はいずれも黒色であった。NMC-01 の粉塵について、SEM で観察した結果を図3.22に示す。多数の粒子が凝集した状態となっているが、一次粒子のサイズは概ね2.5 μm 以下であることが確認され、粉塵モニタでの計測結果と一致した。図 3.23 は同じ観察エリアに対してEDSで元素分析を行った結果である。また、表 3.8 には、画面全域、および特定エリアの元素の組成比をまとめた。なお、水素（以下「H」）やリチウム（以下「Li」）等の軽元素は EDS では計測できないため除外されているが、実際には両者とも存在していると思われる。

エリア A の暗い場所には炭素（以下「C」）が多く、煤が多く存在している可能性があるが、基材に使用したカーボンテープの炭素を検出していることも考えられ、注意が必要である。エリア B の大きな凝集粒子は炭素や酸素(以下「O」)の割合が多いことから、溶媒成分（EC 等）が凝固したものや、フッ素（以下「F」）が多く含まれていることから電解液成分の分解生成物が主成分と推察される。また、エリア C の粒子にはニッケル（以下「Ni」）コバルト（以下「Co」）,マンガン（以下「Mn」）といった遷移金属が比較的多いので、正極活物質の熱分解で生じた金属酸化物が存在していることが示唆される。これらの金属化合物は特定化学物質に指定されており、許容濃度以上に人体や環境が暴露されることは避けなければならない。NMC 系セルが熱暴走した際には粉塵が拡散することのないよう、極力速やかな鎮静化が望まれる。

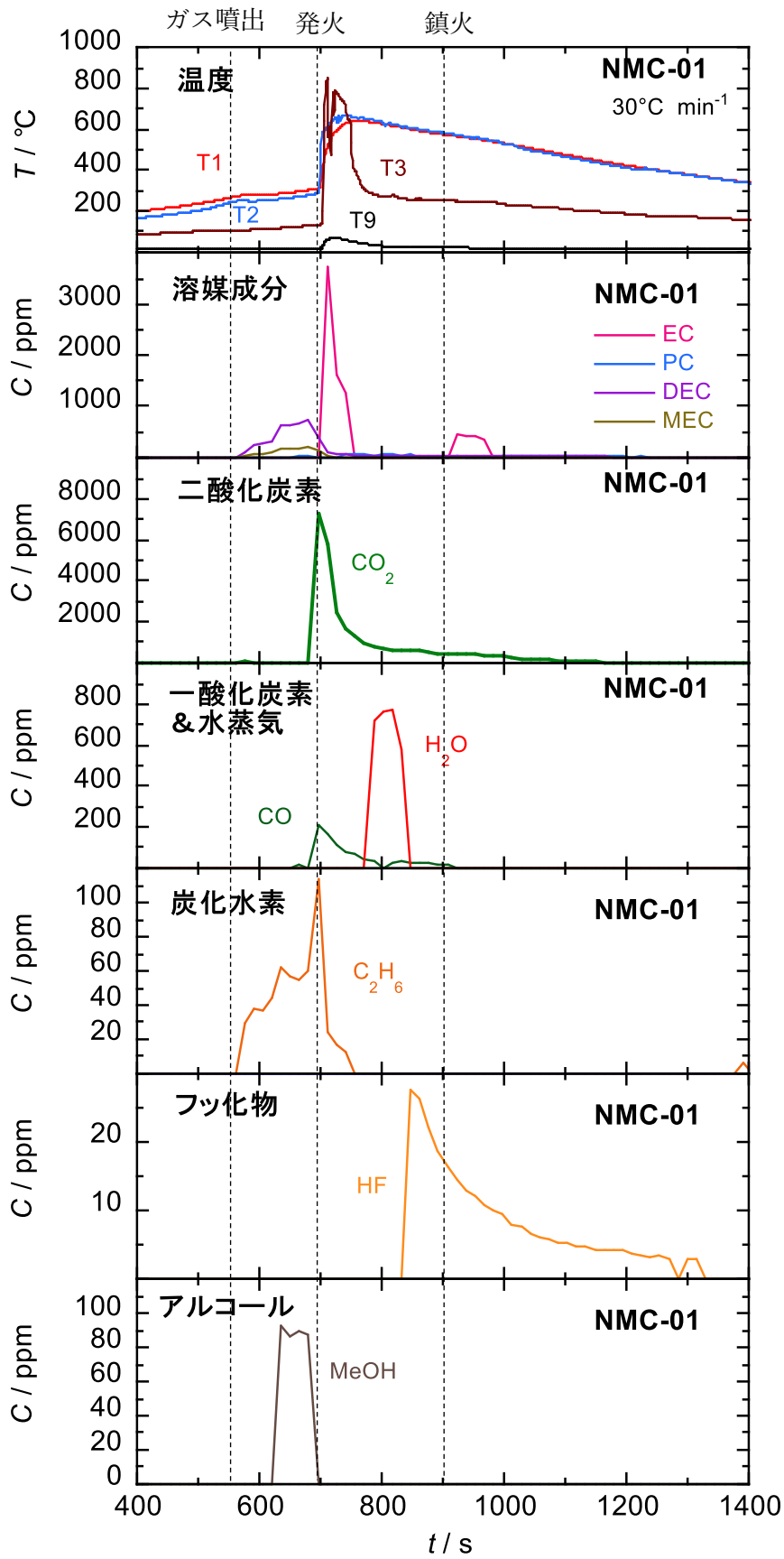


図 3.13 NMC-01 セルの加熱試験時の発生ガスの経時変化 (FT-IR 計測)

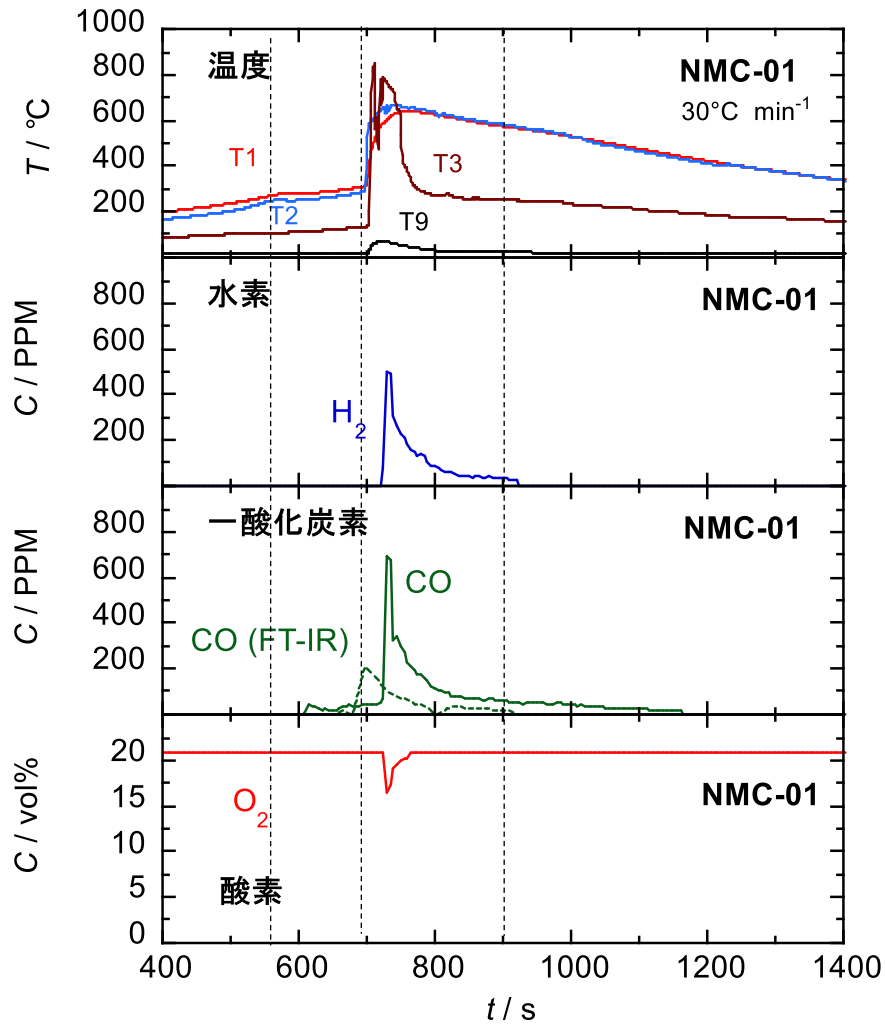


図 3.14 NMC-01 セルの加熱試験におけるセル上部のガス濃度の経時変化（拡散式ガス検知器計測）

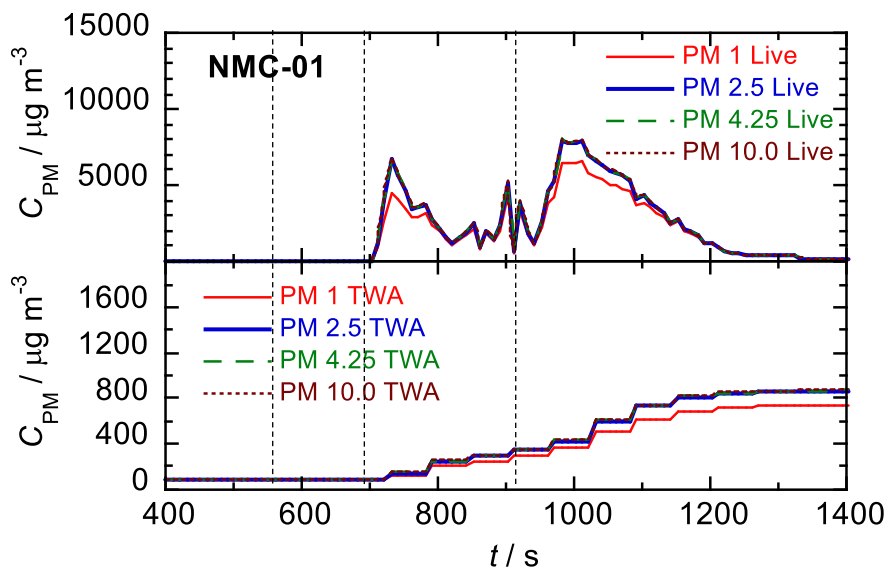


図 3.15 NMC-01 セルの加熱試験における粉塵濃度の経時変化

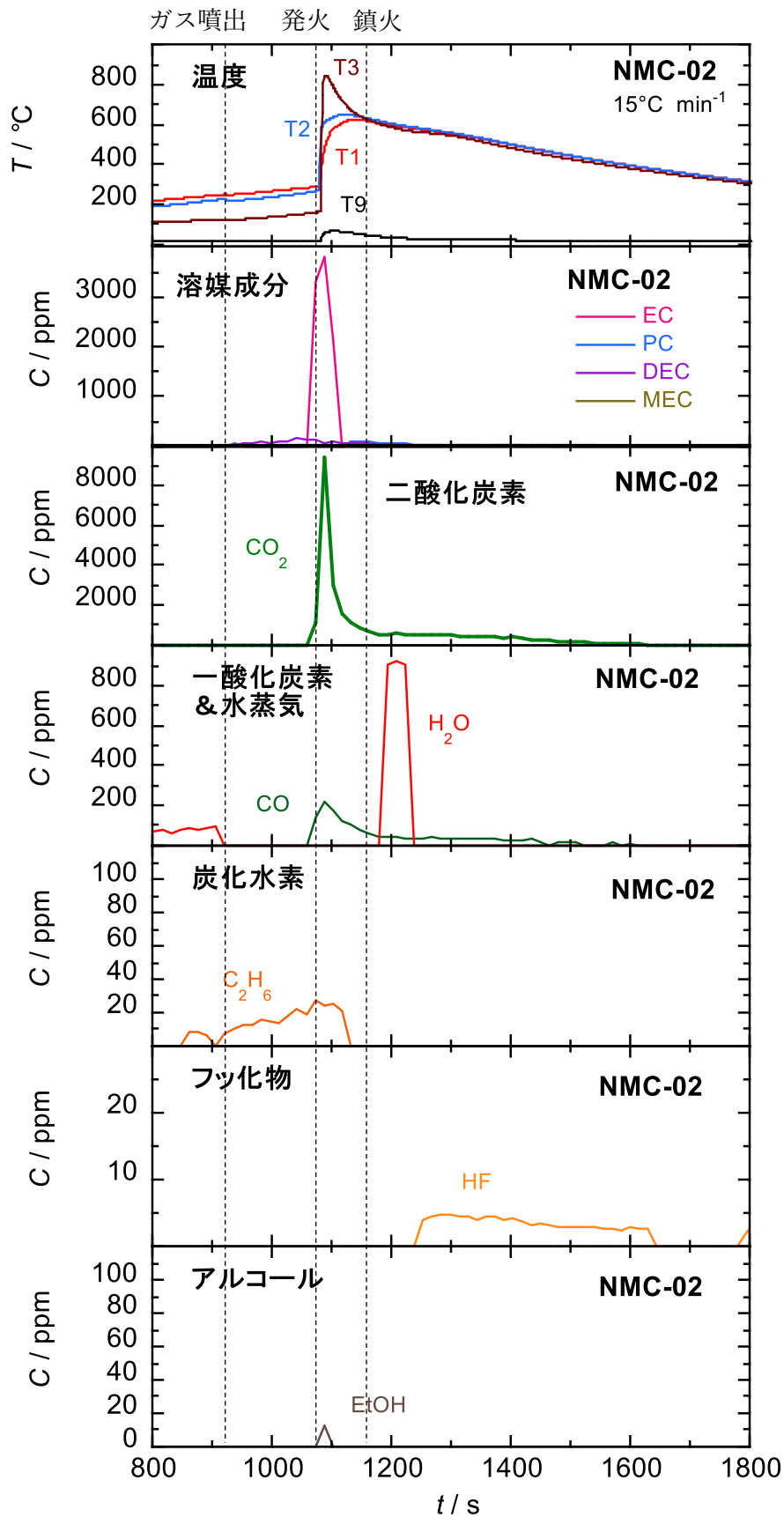


図 3.16 NMC-02 セルの加熱試験時の発生ガスの経時変化 (FT-IR 計測)

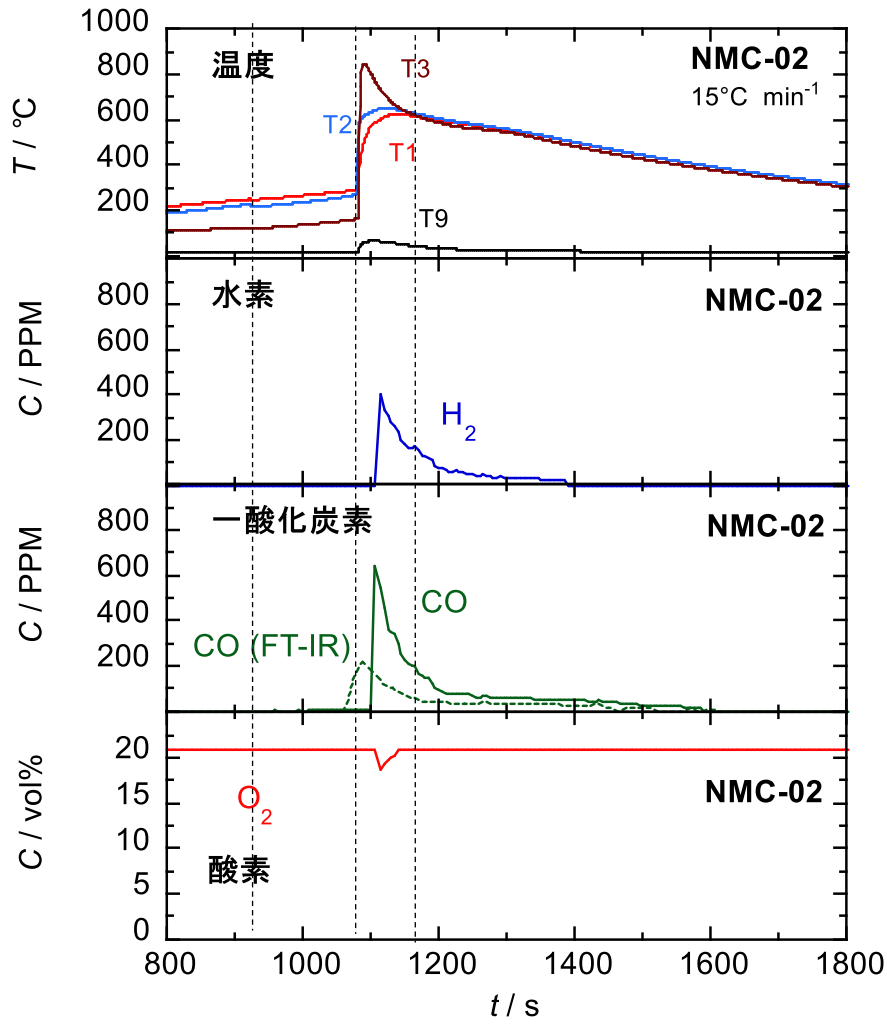


図 3.17 NMC-02 セルの加熱試験におけるセル上部のガス濃度の経時変化（拡散式ガス検知器計測）

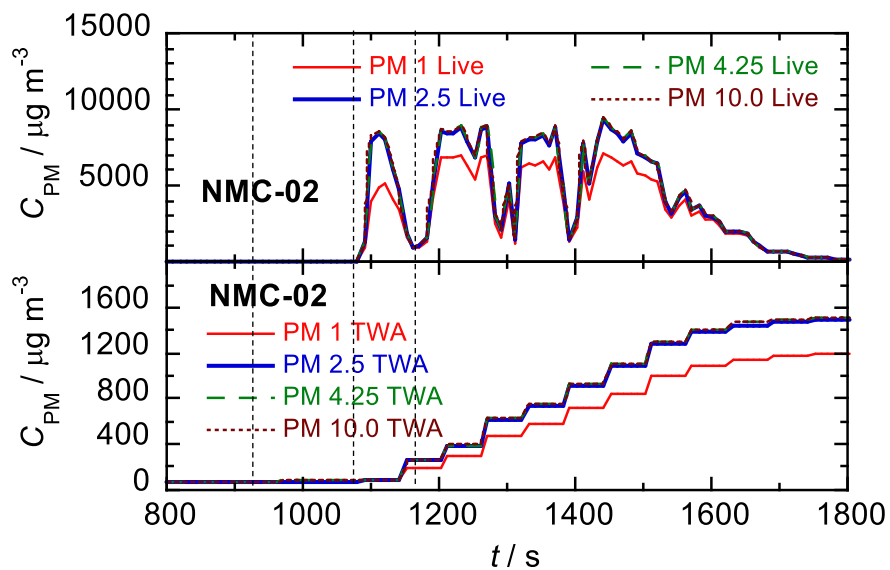


図 3.18 NMC-02 セルの加熱試験における粉塵濃度の経時変化

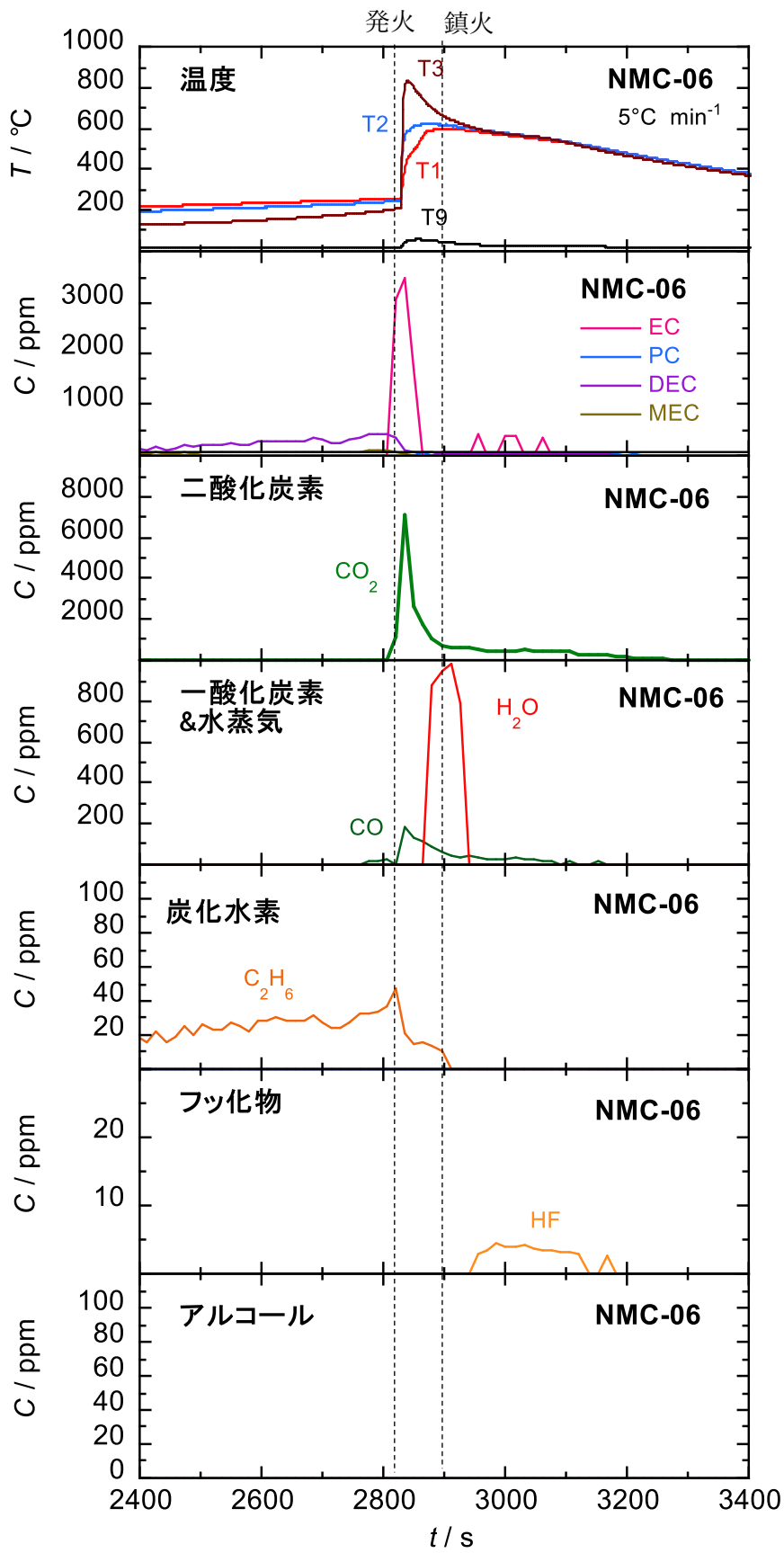


図 3.19 NMC-06 セルの加熱試験時の発生ガスの経時変化 (FT-IR 計測)

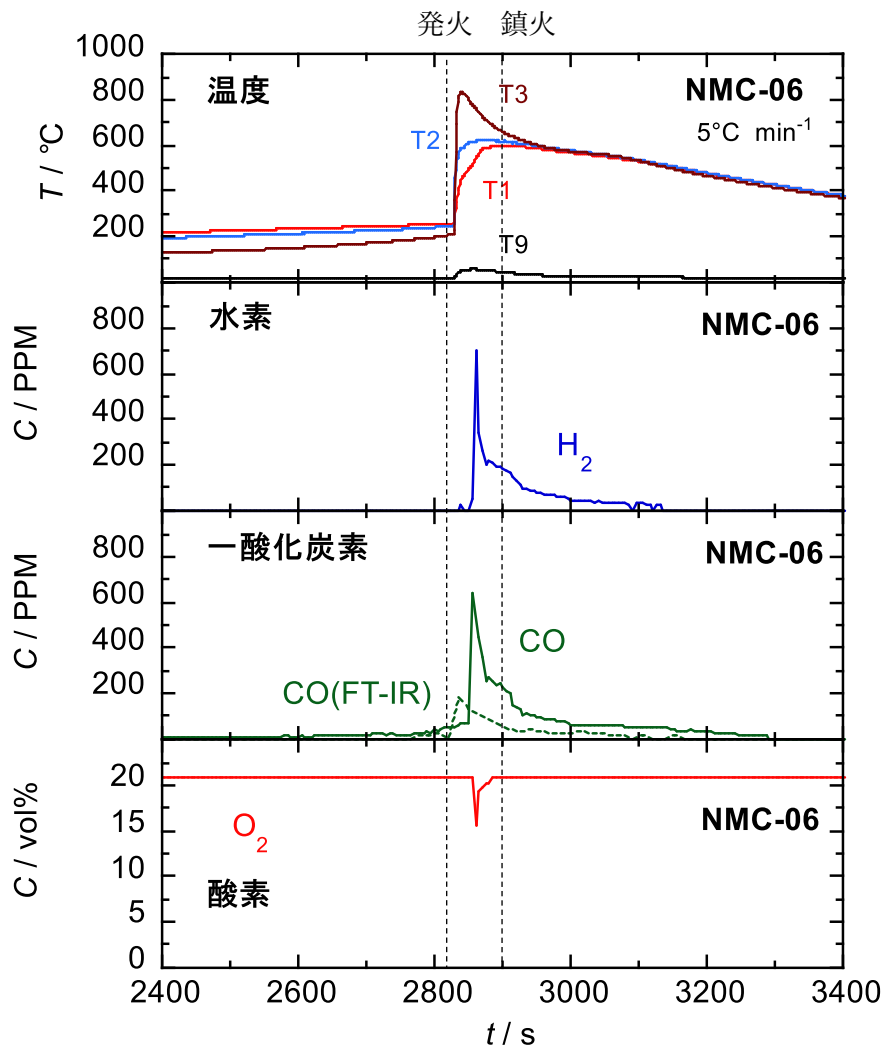


図 3.20 NMC-06 セルの加熱試験におけるセル上部のガス濃度の経時変化（拡散式ガス検知器計測）

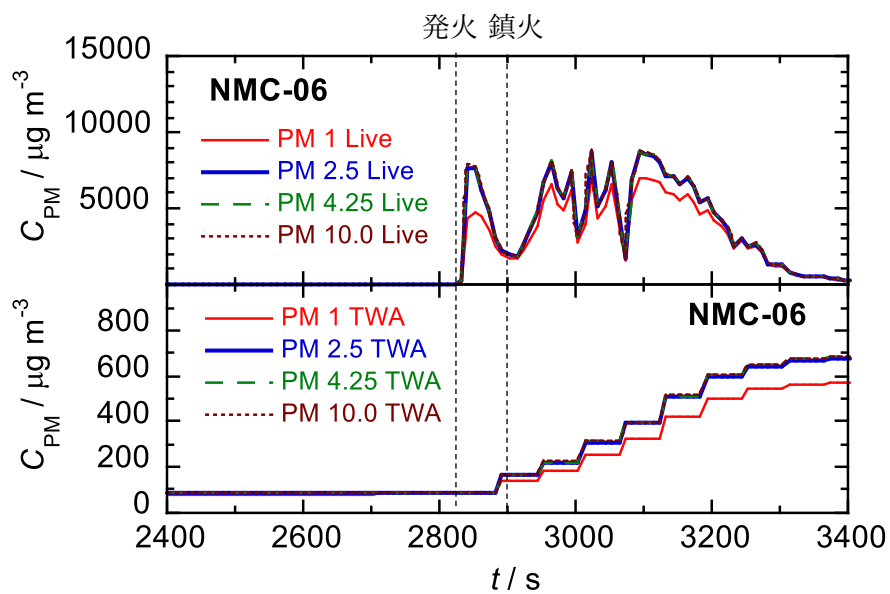


図 3.21 NMC-06 セルの加熱試験における粉塵濃度の経時変化

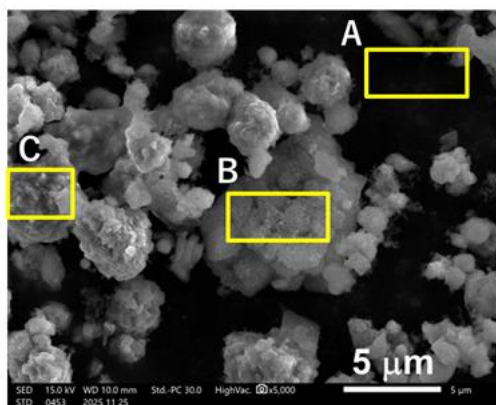


図 3.22 NMC-01 セルの加熱試験後に回収した粉塵の SEM 像

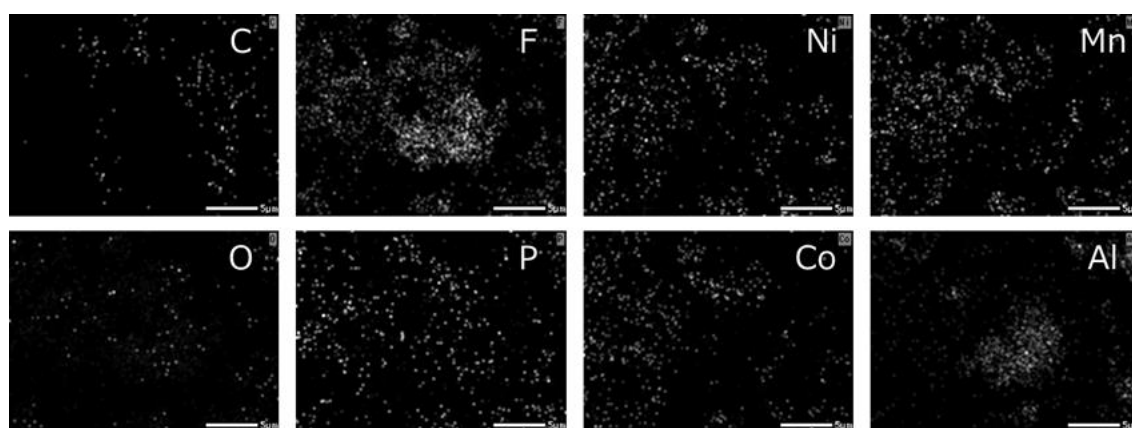


図 3.23 図 3.22 の SEM 像における原子マッピング

表 3.8 図 3.22 の SEM 像における全域、およびエリア A, B, C の元素の組成比

元素	全域	エリア A	エリア B	エリア C
C	53.4	76.8	32.2	16.2
O	26.2	22.6	47.6	34.2
F	11.0	0.4	17.3	18.5
P	0.4	-	0.6	2.2
Ni	2.5	-	0.0	11.6
Co	2.1	0.1	1.2	10.1
Mn	2.1	0.1	0.2	6.8
Al	2.3	0.1	1.0	0.5

3.4.2 LFP 系セル

3.4.2.1 熱暴走挙動

LFP 系セルの加熱試験では、初めに昇温速度 $30^{\circ}\text{C min}^{-1}$ で試験を実施したが、カメラの映像から試験セルが確認できなくなるほどの猛烈な白煙（以下「ガス」）の放出が見られたものの、 400°C まで加熱しても発火が生じることはなかった。そこで、次に実施した昇温速度 $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ の試験では、ガスの噴出が開始してから 80 秒経過した時点でセルの直上に配置したニクロム線を加熱し、強制的に着火した。最後に実施した $15^{\circ}\text{C min}^{-1}$ での試験では、ニクロム線加熱による強制着火は行わなかったため、 $30^{\circ}\text{C min}^{-1}$ での試験時と同様、ガス噴出のみで終了した。

ヒータの加熱を開始した時間を起点とした時の、温度、OCV、そして $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ で昇温した LFP-03 については熱流束の計測値の時間変化を、昇温速度の速い試験から順に、図 3.24、図 3.25、図 3.26 に示す。またセパレータのシャットダウンの開始と完了、ガスの噴出、発火および鎮火した時の経過時間、ヒータの温度 (T1)、および正面側のセルの表面温度(T2)、背面側のセルの表面温度(T3)を表 3.9 に示す。なお、シャットダウンの開始と完了、ガス噴出、発火、鎮火のタイミングの判断基準は NMC 系セルと同様である。強制着火をしなかったセルについては白煙噴出が完了した時のデータを追加した。

NMC 系セルとは異なり、LFP 系セルではシャットダウンの方がガス噴出より先行して生じた。LFP 系セルは頑丈な金属缶を外装に用いているため、ラミネートセルのような破袋は生じず、ガスや電解液の噴出はセル内の圧力がセルに設けられた圧力開放弁の作動圧を超過したことで発生する。図 3.27 に加熱試験前後の LFP 系セル (LFP-08) の写真を示すが、試験後のセルにはセルの頭部 (上面) の中央に、ガスの噴出が起きた位置に丸い穴が確認できる。圧力開放弁はこの穴に位置に設置されており、通常は試験前の写真のようにシールでカバーされている。シャットダウンが開始してから圧力開放弁作動までの時間には、昇温速度との関連性は見られなかった。

表 3.10 に記載した通り、セルの最高温度は、強制着火したセルも含め、 400°C 前後に収まった。ヒータの最高温度との差も小さく、セルの内部では顕著な発熱反応は生じていなかったと推察される。ただし OCV が急激に低下する辺りで正面側と背面側の温度変化の様子に多少の差異が見られている。図 3.26 において、OCV の低下とともに熱流束が増加していることから、セパレータがシャットダウンする際に微短絡が生じ、それによって発熱した可能性がある。この微短絡の発生位置によって正面側と背面側への熱流に差が生じたものと考えられる。

強制着火したセルでも NMC 系セルに比べて温度上昇は緩やかであるが、燃焼したのは圧力開放弁から噴出したガス成分のみであり、電極材料等の熱分解には至らなかったためと考えられる。

いずれの試験においても、ガスが噴出してから終了、あるいは鎮火するまでの時間は 20 min 以上に渡っており、大量の電解溶媒が一気に噴出や燃焼することなく、ゆっくりと時間をかけてセルから放出されていた。

以上の結果から、本試験に用いた LFP 系セルは、 400°C 以下の温度範囲であれば加熱しても自発的に発火する可能性は低いものと結論づけられた。ただし、圧力開放弁が作動して大量の電解溶媒成分が放出すると、白煙により視界が遮られる恐れがあり、溶媒成分は引火性が高いため、危険な状態が長時間に渡って継続する点に注意が必要である。

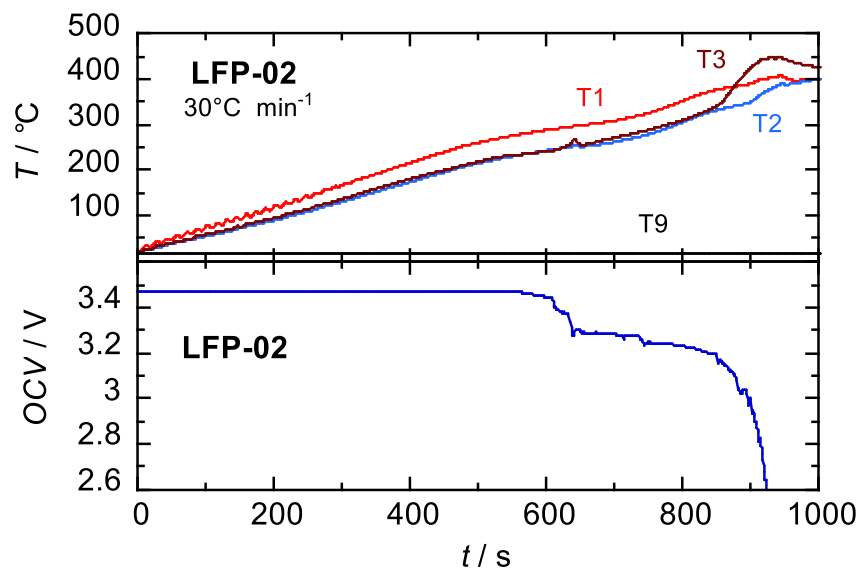


図 3.24 LFP-02 の加熱試験 ($30^\circ\text{C min}^{-1}$) における温度と OCV の経時変化

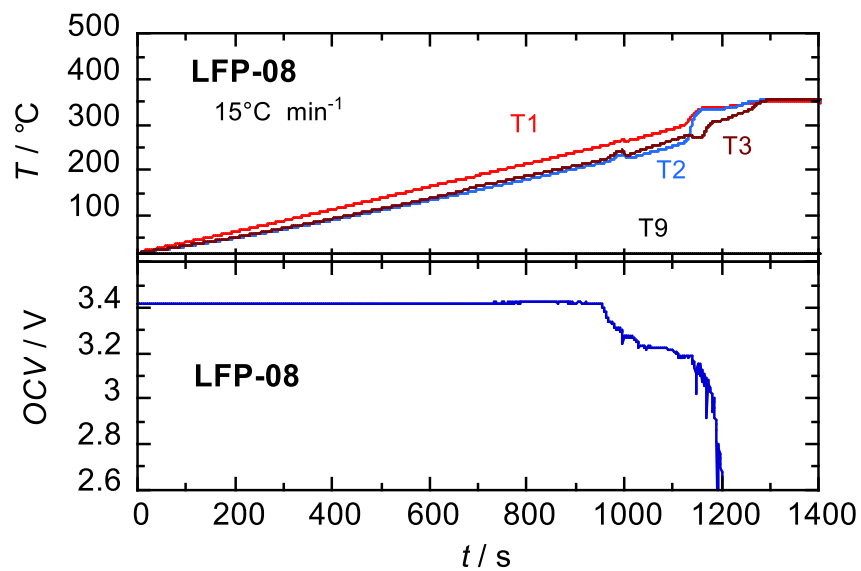


図 3.25 LFP-08 の加熱試験 ($15^\circ\text{C min}^{-1}$) における温度と OCV の経時変化

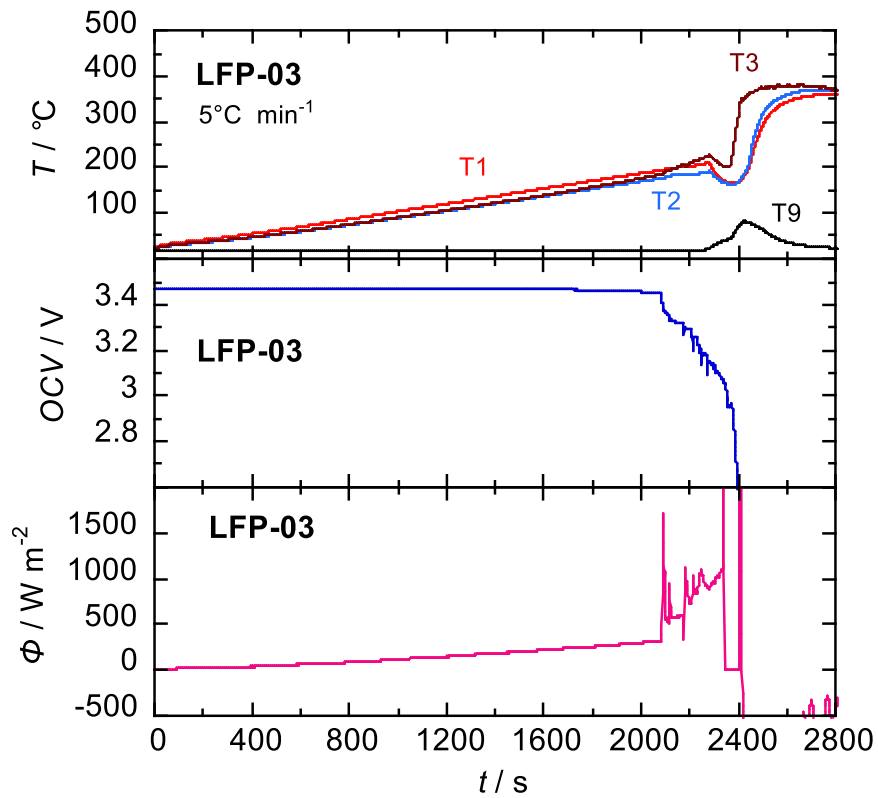


図 3.26 LFP-03 の加熱試験 ($5^{\circ}\text{C min}^{-1}$) における温度と OCV、およびセル表面からの熱流束の経時変化

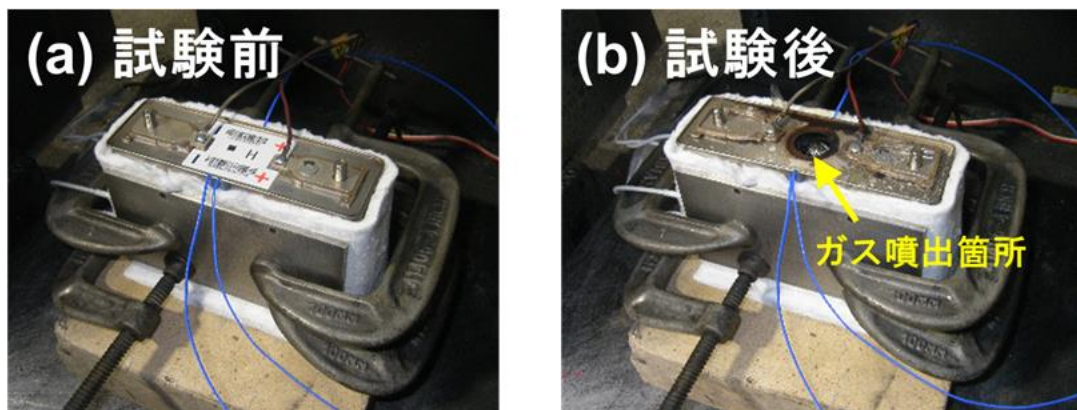


図 3.27 加熱試験前後の LFP 系セル (LFP-08)

表 3.9 LFP 系セルの熱暴走挙動

セル ID		LFP-02	LFP-08	LFP-03
昇温速度 (°C min ⁻¹)		30	15	5
シャットダウン開始	経過時間 t/s	561	954	2080
	ヒータ温度 T1 / °C	279.9	253.1	193.8
	セル温度 T2 / °C	234.9	222.7	184.1
	セル温度 T3 / °C	234.9	222.7	184.1
シャットダウン完了	経過時間 t/s	938	1221	2414
	ヒータ温度 T1 / °C	407.1	341.3	176.8
	セル温度 T2 / °C	386.7	338.4	179.1
	セル温度 T3 / °C	447.3	318.2	351.3
ガス噴出開始	経過時間 t/s	638	995	2173
	ヒータ温度 T1 / °C	296.8	265.9	201.5
	セル温度 T2 / °C	255.5	235.1	185.5
	セル温度 T3 / °C	267.5	244.0	207.3
強制着火	経過時間 t/s	-	-	2253
	ヒータ温度 T1 / °C	-	-	207.9
	セル温度 T2 / °C	-	-	187.8
	セル温度 T3 / °C			220.8
鎮火	経過時間 t/s	-	-	3440
	ヒータ温度 T1 / °C	-	-	307.4
	セル温度 T2 / °C	-	-	315.4
	セル温度 T3 / °C			311.7
白煙噴出終了	経過時間 t/s	2727	2264	-
	ヒータ温度 T1 / °C	257.6	287.1	-
	セル温度 T2 / °C	258.5	290.2	-
	セル温度 T3 / °C	260.1	288.7	-

表 3.10 LFP 系セルの熱暴走事象間の時間と最高到達温度

セル ID	LFP-02	LFP-08	LFP-03
昇温速度 ($^{\circ}\text{C min}^{-1}$)	30	15	5
シャットダウン開始からガス噴出までの時間 t_a / s	77	41	93
ガス噴出から強制着火までの時間 t_b / s	-	-	80
燃焼継続時間 t_c / s	-	-	1187
ガス噴出から白煙噴出終了までの時間 t_d / s	2089	1269	-
ヒータの最高到達温度 / $T_{1\text{max}}$ / $^{\circ}\text{C}$	407.6	351.8	360.9
正面側セル表面の最高到達温度 / $T_{2\text{max}}$ / $^{\circ}\text{C}$	401.7	355.7	371.6
背面側セル表面の最高到達温度 / $T_{3\text{max}}$ / $^{\circ}\text{C}$	447.7	358.1	382.2

3.4.2.2 発生ガスの経時変化

LFP 系セルの加熱試験においては、セルから放出されたガスの量が非常に多かったため、FT-IR や拡散式ガス検知器にフローしたガスの濃度も濃く、主要な赤外吸収ピークが飽和してしまい、精度の高い解析には支障が生じた。不活性ガスで希釈しながら測定する等の検討が必要であり、それは今後の課題である。今回は、赤外吸収スペクトルから飽和していないピークを選択して解析を進めた。

FT-IR で計測したガス濃度の経時変化を、LFP-02 (昇温速度 $30^{\circ}\text{C min}^{-1}$)、LFP-08 ($15^{\circ}\text{C min}^{-1}$)、LFP-03 ($5^{\circ}\text{C min}^{-1}$) の順に図 3.28、図 3.31、図 3.34 に示す。同様にガス検知器で計測した結果を図 3.29、図 3.32、図 3.35 に示す。LFP-02 と LFP-08 については、ガスの噴出 (圧力開放弁作動)、セパレータの融解による微短絡発生、そしてシャットダウンが完了したタイミングを破線で示した。また、ニクロム線加熱により強制着火した LFP-03 では微短絡の代わりに着火したタイミングを記入した。

LFP 系セルの溶媒成分としては、DEC、MEC、EC に加えて炭酸ジメチル (以下「DMC」) と炭酸プロピレン (以下「PC」) が検出された。いずれのセルでも、圧力開放弁作動時には、低沸点溶媒の DMC、DEC、MEC がほぼ同程度噴出した。また、同時に CO_2 、エタン、エチレン、HF 等も検出されており、溶媒の蒸発だけでなく、SEI の分解によるガス発生も起きていたことがうかがえる。また微短絡の発生とともにガス発生量が増加する傾向も見受けられた。シャットダウンが完了し、加熱を停止した後でも、長時間に渡ってガスの放出が継続した。

着火したセル (LFP-03) においては、着火とともに低沸点溶媒やエタンとエチレンはほとんど検出されなくなり、 CO_2 の濃度が急増したことから、低沸点溶媒と低級炭化水素に引火して燃焼が開始したことが読み取れる。発火後に EC の放出が顕著になる挙動は NMC 系セルと類似している。

セルの燃焼中は酸素濃度が著しく低く、CO の濃度が 1000 ppm を超過した状態が長時間継続する様子も示されており、密閉空間で LFP 系セルが熱暴走し、更にガスに引火した場合は非常に危険な環境になることが理解される。

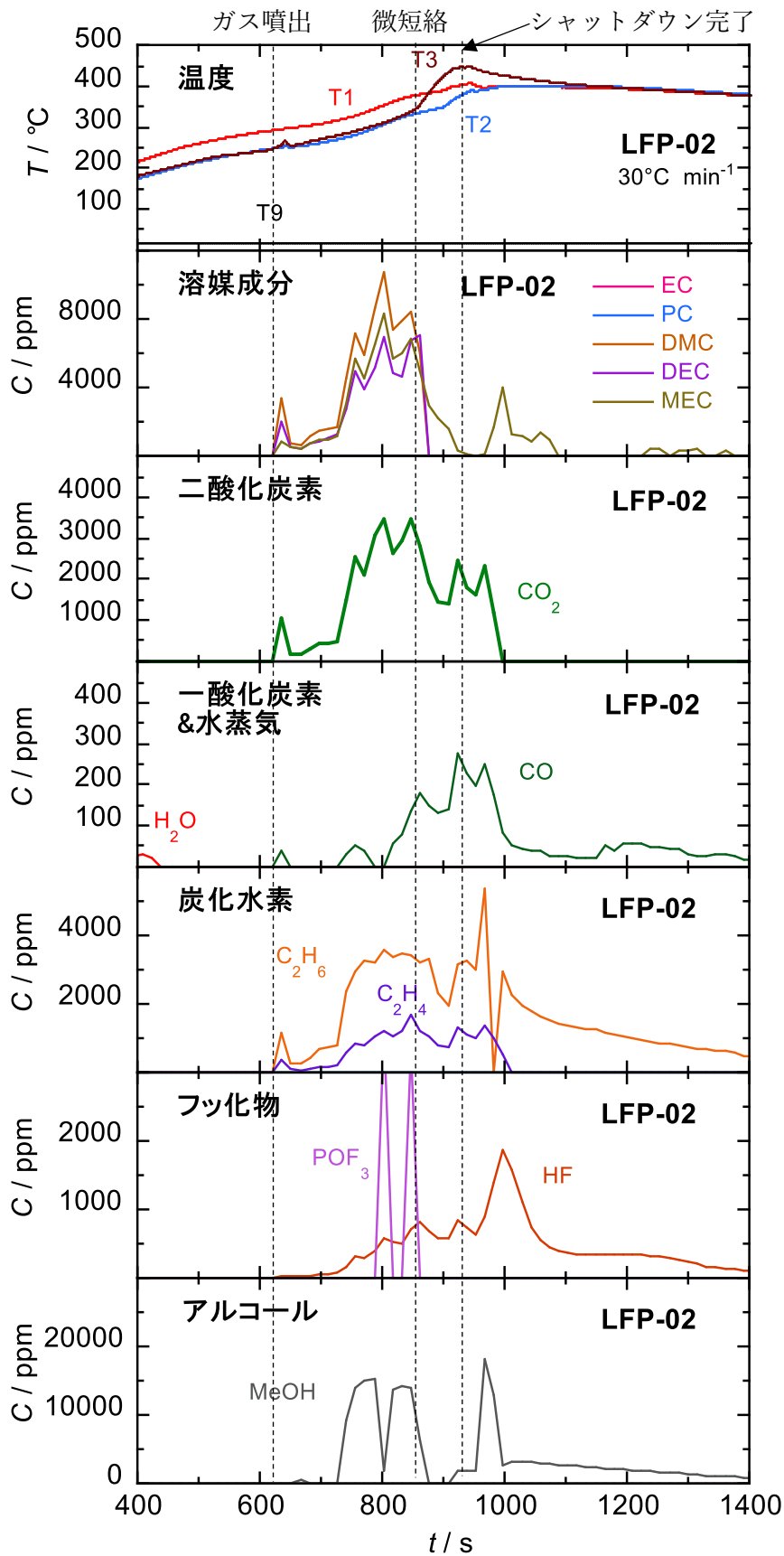


図 3.28 LFP-02 セルの加熱試験時の発生ガスの経時変化 (FT-IR 計測)

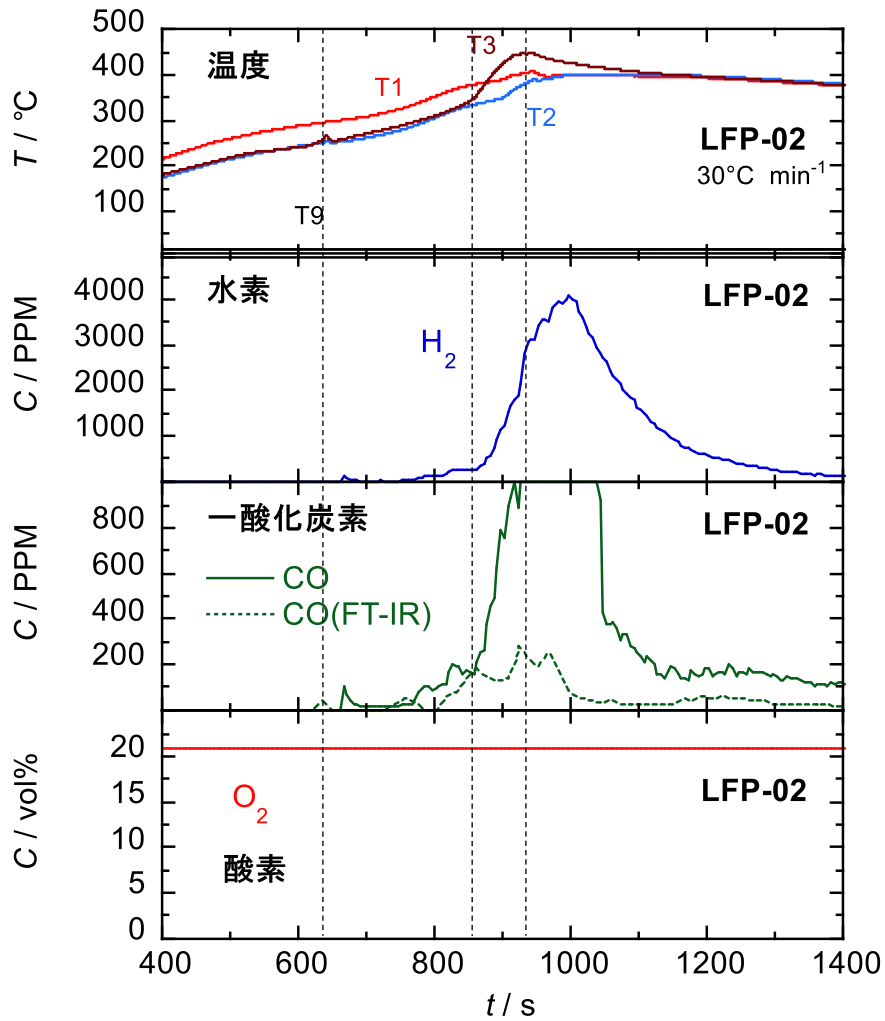


図 3.29 LFP-02 セルの加熱試験におけるセル上部のガス濃度の経時変化（拡散式ガス検知器計測）

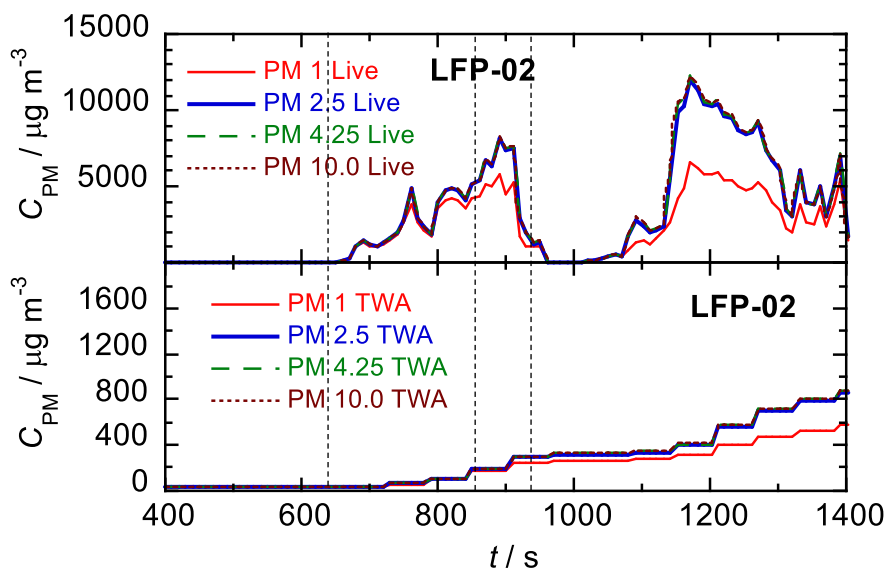


図 3.30 LFP-02 セルの加熱試験における粉塵濃度の経時変化

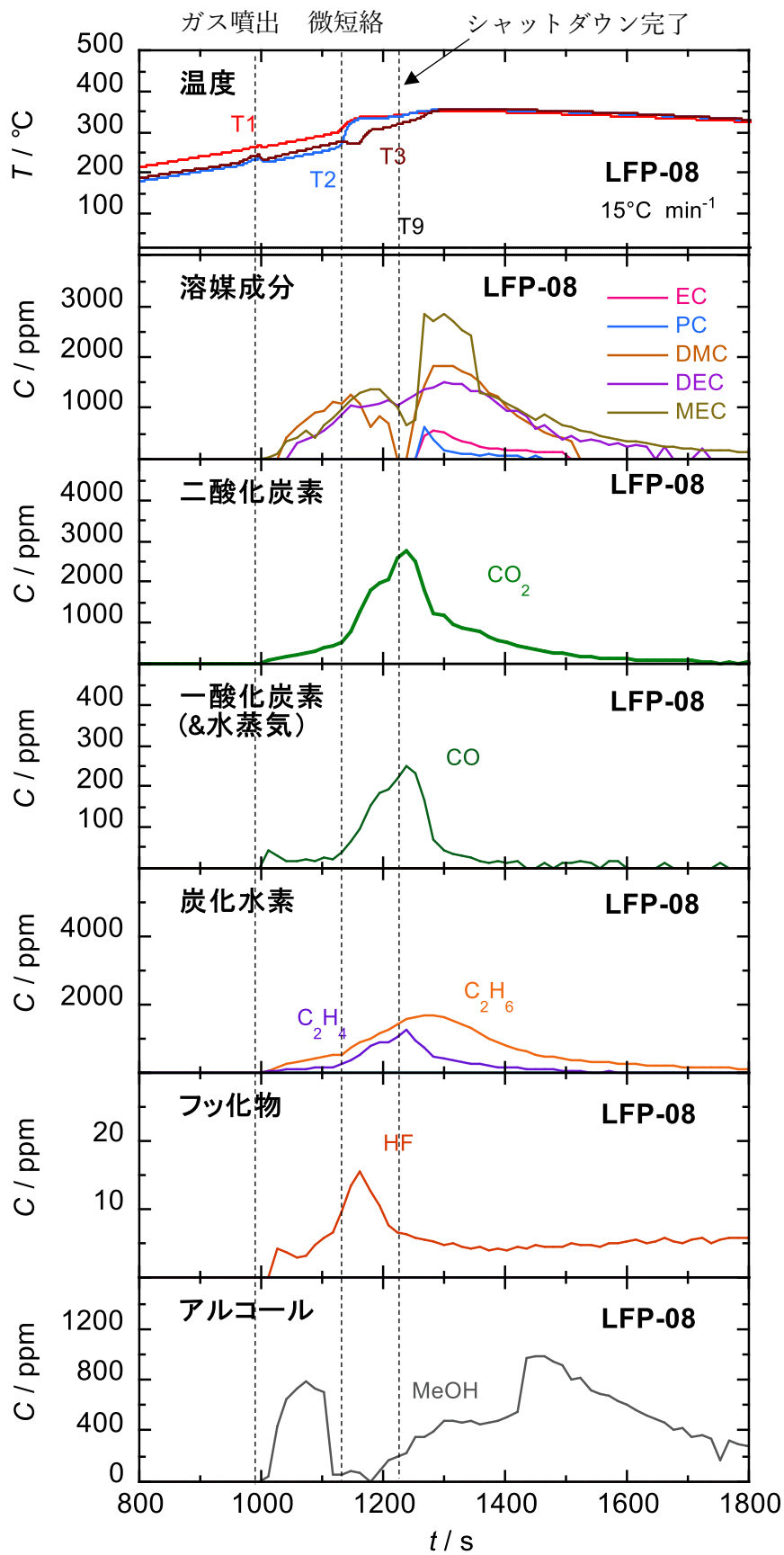


図 3.31 LFP-08 セルの加熱試験時の発生ガスの経時変化 (FT-IR 計測)

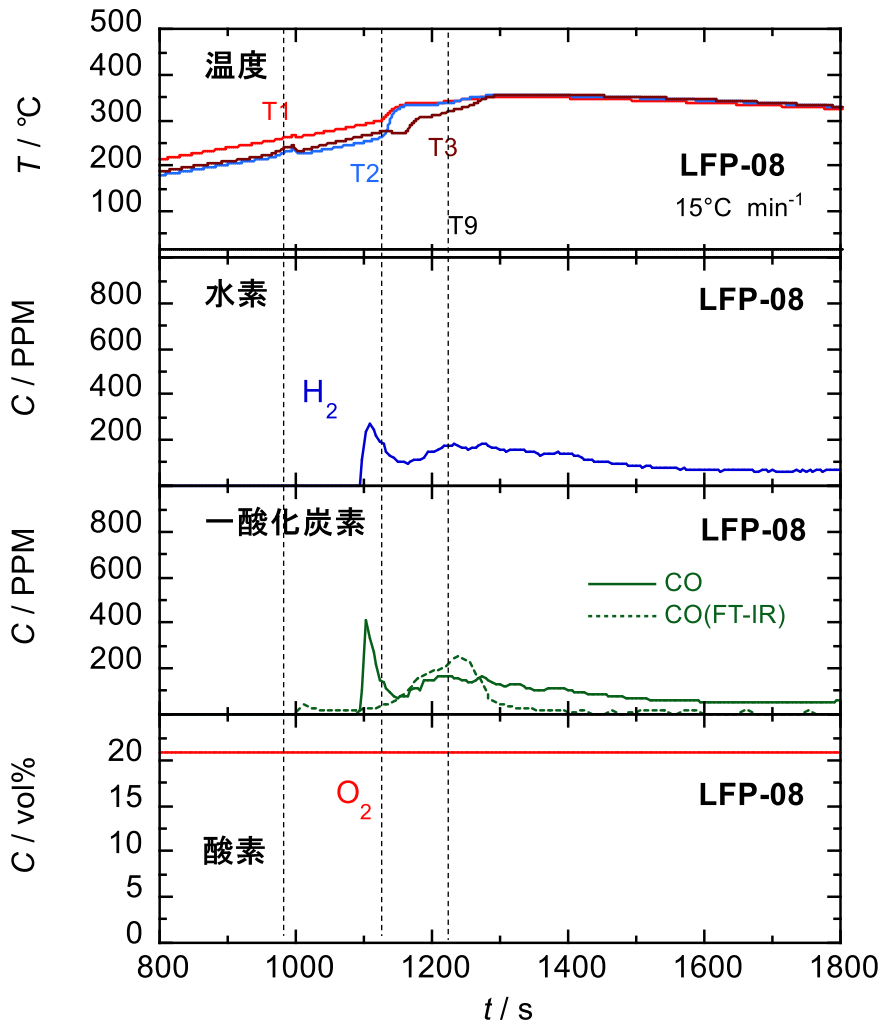


図 3.32 LFP-08 セルの加熱試験におけるセル上部のガス濃度の経時変化 (拡散式ガス検知器計測)

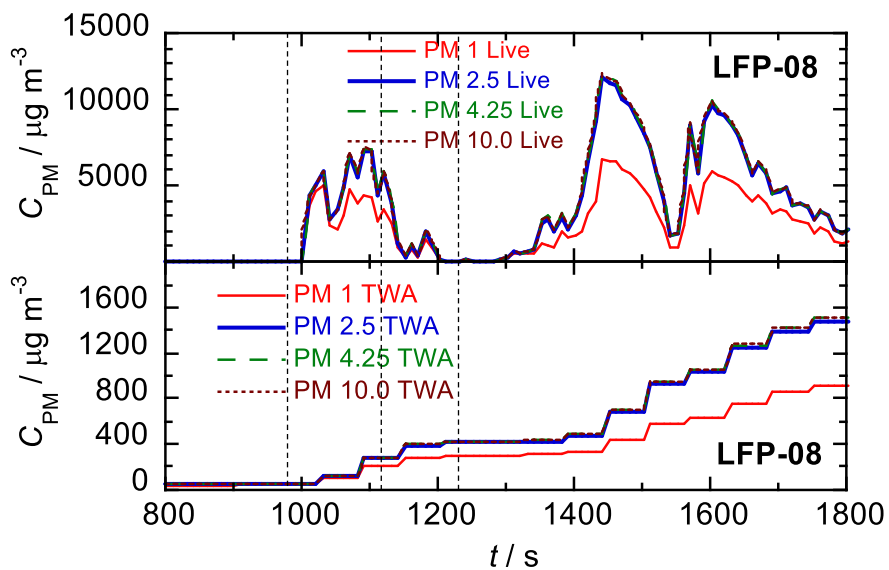


図 3.33 LFP-08 セルの加熱試験における粉塵濃度の経時変化

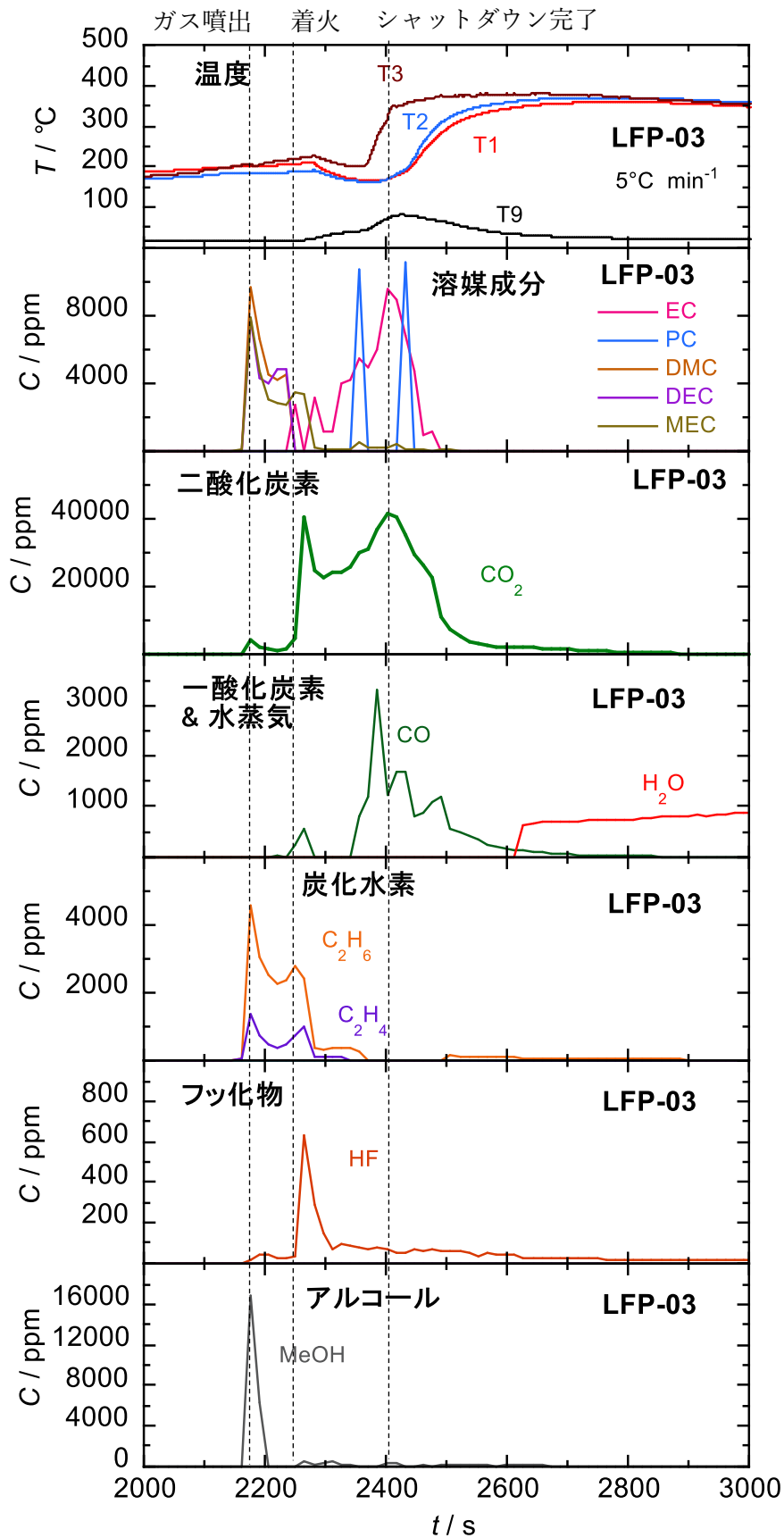


図 3.34 LFP-03 セルの加熱試験時の発生ガスの経時変化 (FT-IR 計測)

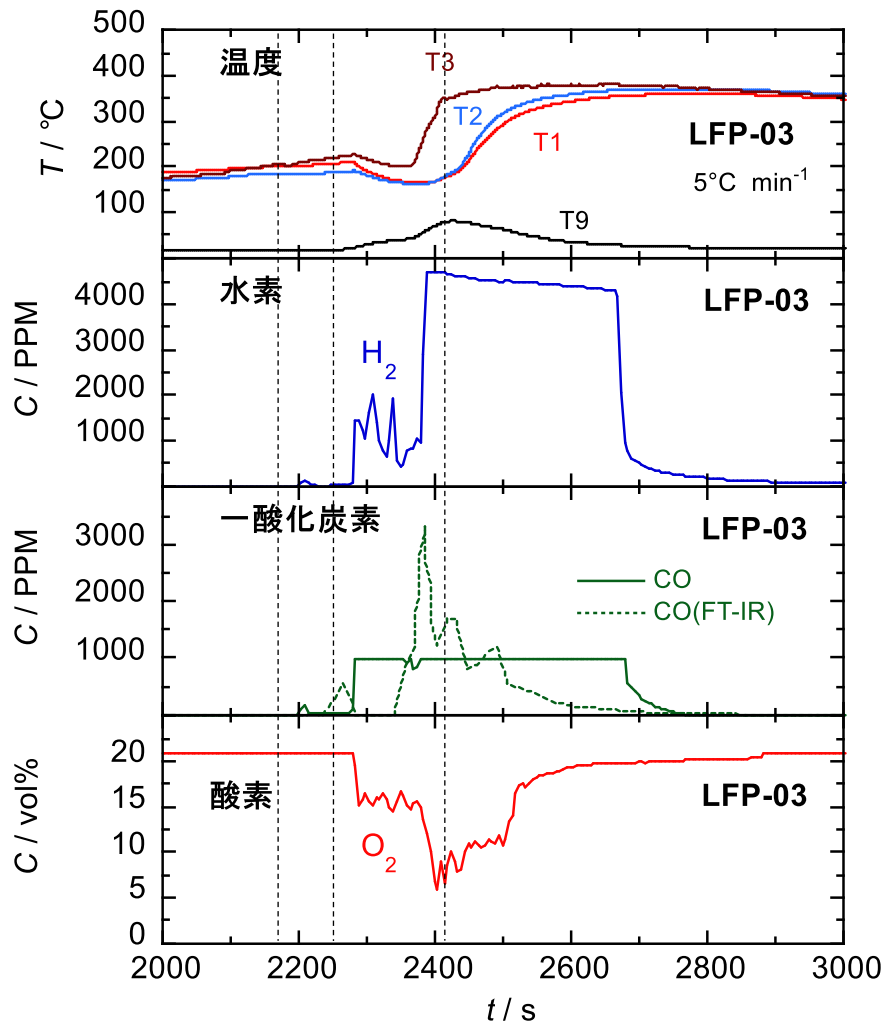


図 3.35 LFP-03 セルの加熱試験におけるセル上部のガス濃度の経時変化 (拡散式ガス検知器計測)

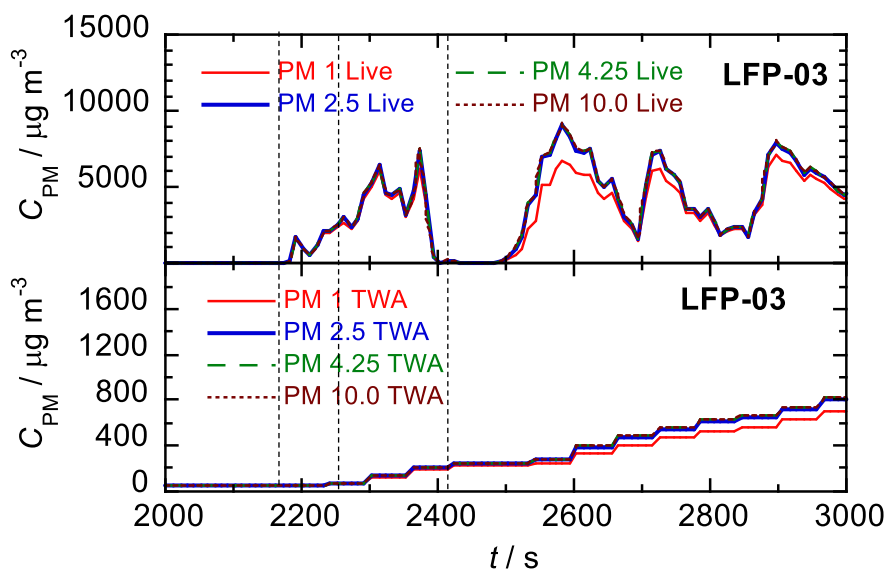


図 3.36 LFP-03 セルの加熱試験における粉塵濃度の経時変化

3.4.2.3 粉塵の発生挙動

粉塵モニタで計測した、小ピット内の粉塵濃度の経時変化を図 3.30、図 3.33、図 3.36 に示す。粉塵の発生は、ガスの噴出と同時に始まり、着火の有無に依らず、セルがシャットダウンしたところでいったん停止している。その後再び粉塵濃度の増減が生じるのは NMC 系セルと類似している。ほとんどが PM2.5 であることも NMC 系セルと同様であった。

3.4.2.4 粉塵の成分

LFP-02 の加熱試験後に回収した粉塵は、NMC 系セルの試験後の粉塵とは異なり、白みを帯びた灰色であった。この粉塵について SEM で観察した結果を図 3.37 に、同じ観察エリアに対して EDS で元素分析を行った結果を図 3.38 に示す。また、画面全域、および特定エリアの元素の組成比を表 3.11 に示す。電解支持塩の LiPF_6 に由来すると思われる P や F が僅かに検出されるものの、ほとんどは C であり、10%ほどが O であった。高温下で溶媒の重合や分解、炭化が進行して生成した無定形炭素が主成分と推察される。

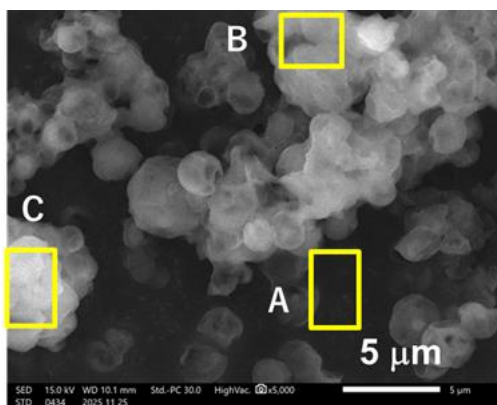


図 3.37 LFP-02 セルの加熱試験後に回収した粉塵の SEM



図 3.38 図 3.37 の SEM 像における原子マッピング

表 3.11 図 3.37 の SEM 像における全域、およびエリア A, B, C の元素の組成比

元素	全域	エリア A	エリア B	エリア C
C	88.4	97.2	87.2	90.5
O	10.4	2.5	11.1	8.4
F	0.5	-	1.2	0.3
P	0.6	0.3	0.5	0.8

強制着火を行った LFP-03 の試験後に回収した粉塵は黒色でサラサラとしていた。この粉塵についても同様に分析した結果を図 3.39、図 3.40、および表 3.12 に示す。図 3.37 の粉塵と比較して、一次粒子の粒径が小さいことがわかる。燃焼させたことにより溶媒の炭化が進み、全体的に炭素の成分比が増加することが予想されたが、表 3.12 に示す通り、C:O の比は 8:2 と逆に酸素の割合が高くなっていた。着火後のセルからは EC が放出されていることが図 3.34 から確認されているが、EC は電解溶媒の成分としては融点が約 35°C と比較的高いので、セルから放出された後、温度が下がると凝固して他の粉塵を吸着する可能性が考えられる。EC の組成は $C_3H_4O_3$ であり、C と O の割合が等しいため、粉塵に EC が混入すると、相対的に酸素の割合が高くなる。その結果、着火していないセルの粉塵よりも酸素の元素比が増えたものと推察される。

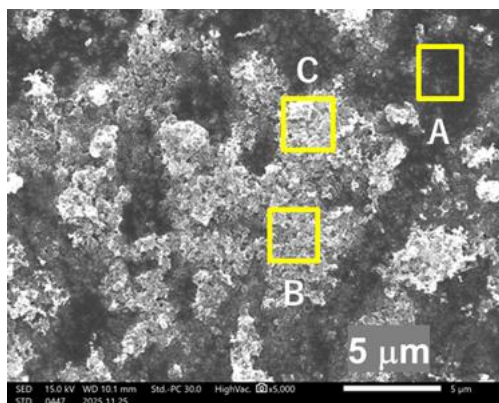


図 3.39 LFP-03 セルの加熱試験後に回収した粉塵の SEM



図 3.40 図 3.39 の SEM 像における原子マッピング

表 3.12 図 3.37 の SEM 像における全域、およびエリア A, B, C の元素の組成比

元素	全域	エリア A	エリア B	エリア C
C	80.2	79.4	80.1	80.2
O	19.0	19.4	17.9	18.3
F	0.0	0.6	0.3	-
P	0.8	0.4	1.5	1.6
Al	0.0	-	0.1	-
Fe	0.0	0.2	-	-

4. 消火試験

本試験では、LiB の迅速な消火手法として期待されている防火ブランケットを使用して試験セルの消火を行った時の効果を確認するとともに、鎮火してからブランケットを取り外すまでに維持する必要がある時間について考察するために、鎮火後のセルおよびブランケットの温度と、セルから放出されるガスの時間変化を計測した。

4.1 実施場所

加熱試験と同様に、本試験も小ピットで実施した。

4.2 試験装置

消火試験の実験系も加熱試験と同様のものを用いた。ただし、粉塵の計測と回収・分析は実施していない。また、燃焼している試験セルに防火ブランケットを被せて消火するという内容のため、リアルタイムガス分析用のガスを吸引するチューブをセルの上方に配置することが困難だったため、チューブの先端はセルの水平位置に配置した。ビデオカメラ保護用のポリカーボネート製衝立はセルの周囲には配置することができないため、カメラの手前の位置だけに設置した。

4.3 防火ブランケット

防火ブランケットは Bridgehill 社製のリチウムイオン電池用の製品 (YFB-LIT) を使用した。サイズは 1.8 m × 1.8 m で、小ピット内で広げることが可能である。構造は難燃性のパイロキシソ繊維、シリコンフィルター、シリコンポリマーで構成される 7 層シートとなっており、耐熱温度は最大 1,600°C (1 分程度) で、長時間の場合は 1,200°C とされている。

消火試験に当たり、作業者が小ピット内には入って作業することは安全面で問題があるため、側室に待機した作業者が状況を観察しながら任意のタイミングでブランケットをセルの上に展開できるような工夫が必要である。そこで図 4.1 に示すように、ブランケットのサイズに合わせた枠組みをスチールアングルで作製した。更にブランケットを括り付けた状態で、小ピットの中で直立させ、側室と紐で結んで固定した。その紐を側室から切断すれば、自動的にブランケットが倒れて試験セルに覆い被さるような機構を構築した。

防火ブランケットの表面 (作動した時に外側になる面) の温度を把握するため、図 4.2 に示す 5 ヶ所にゼムクリップを縫い付け、そこに熱電対 (モールド表面センサ (東亜電器製 MF-O-K) を挟んで固定した。ブランケットには中心位置に金属製の突起が設置されており、その至近位置の温度を T4 とした。更にブランケットを立てた時に上側になる位置の温度を T5、小ピットの奥側を T6、下側を T7、扉側を T8 として記録した。また、表面全体の温度分布を確認するために、赤外線カメラ (FLIR 製 CPA-T620) での撮影も実施した。ただし、熱暴走発生時にカメラを保護する防護板として適当なものが入手できなかったため (ポリカーボネート製衝立では、衝立の温度を計測してしまう)、赤外線カメラは小ピットの屋外に設置し、試験セルの消火が完了してピット内の排気を完了後、扉を開放してから撮影を行った。

防火ブランケットでの消火のタイミングは、モニタに移した映像と、データロガーに表示される試験セルの OCV 等から判断した。

なお、防火ブランケットの国内代理店の株式会社 YONE からの情報によると、鎮火後のセルからブランケットを取り外すタイミングの判断の目安は、以下の 3 つの条件が揃った時と案内しているとのこ

とである。

- 熱画像カメラによるブランケットの表面温度が65°C以下になっている。
- ブランケット内部で燃焼が続いていると思われる煙や音が発生していない。
- 更に上記の状態が1時間以上継続する。



図 4.1 小ピット内で防火ブランケットによる消火を行う機構

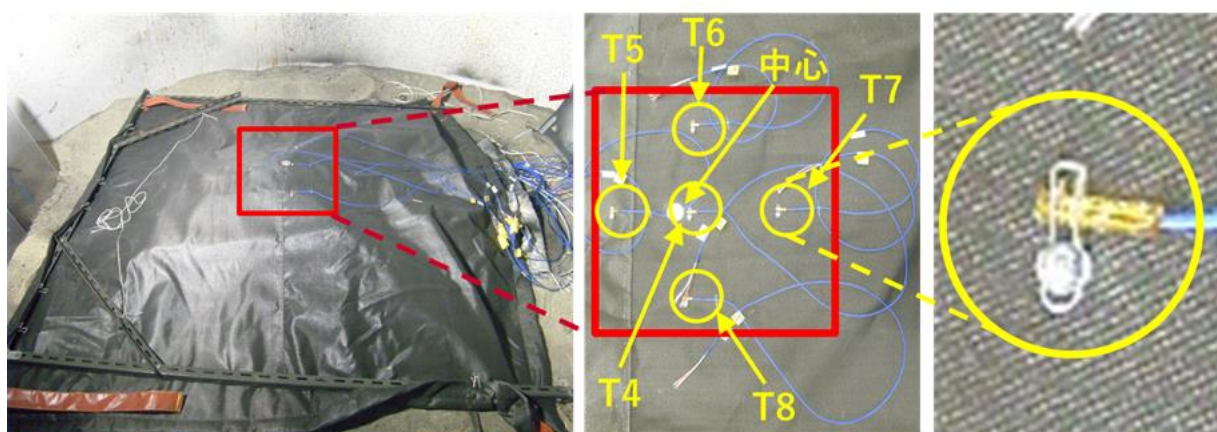


図 4.2 防火ブランケットの温度計測箇所

4.4 試験条件

試験セルを発火させるためのヒータの昇温速度は $15^{\circ}\text{C min}^{-1}$ とした。加熱試験の結果から、LFP 系セ

ルでは熱暴走しても発火には至らない可能性が懸念されたため、着火用のニクロム線を準備した。

試験の実施スケジュールと、当日の温湿度等の気象データを表 4.1 に示す。表 3.3 と同様、気温と湿度は気象庁のつくば市館野での観測記録から転載した。NMC 系セルの試験実施日の天候は晴れ、LFP 系セルは雨であった。

消火試験の一連の作業手順は下記の通りである。大量のガスや粉塵の発生により、試験中のセルの状況がビデオカメラで十分に確認できず、着火やブランケットを作動させるタイミングの判断が出来ないことが懸念されたため、加熱試験とは異なり、最初から小ピットの換気装置を作動させて試験を実施した。また、そのため小ピットの扉も完全には締め切らない状態とした。

- ① セットアップが完了したら、小ピット内の換気を開始する。
- ② ビデオカメラでの撮影を開始する。
- ③ 小ピットから退避する。ただし扉は締め切らず、若干の隙間を残しておく。
- ④ ガス分析装置（拡散式ガス検知器）の測定を開始する。
- ⑤ ガス分析装置（FT-IR）の測定を開始する。
- ⑥ ⑤と同時に、データロガーでの温度と OCV（および熱流束）の記録を開始する。
- ⑦ ⑥の 5 分経過後にヒータの加熱を開始する。
- ⑧ 加熱している試験セルが熱暴走するのを確認する。発火しない場合は、試験セルの上方に配置したニクロム線を通電して加熱することで着火を試みる。
- ⑨ 発火を確認したらヒータの加熱を終了する。
- ⑩ 頃合いを見計らってブランケットを作動させ、消火する。
- ⑪ 小ピット内の煙が減少したら、扉を全開し、ビデオカメラを停止する。
- ⑫ 赤外線カメラによるブランケットの表面温度の計測を開始する。
- ⑬ ブランケットの表面温度が十分に低下したところで計測を終了する。
- ⑭ 翌朝まで放置し、小ピット内のガスを十分に空気に置換させる。
- ⑮ マスクと作業用手袋を装着し、小ピットに入り、試験セルを回収する。
- ⑯ ピット内に散乱した破片の回収および機器類の清掃を行う。
- ⑰ 次の試験の準備に移行する。

表 4.1 消火試験の実施スケジュールと気象状況

(* 気温と湿度は気象庁のつくば市館野での観測記録による

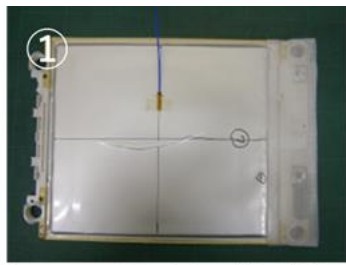
[https://www.data.jma.go.jp/stats/etrn/index.php?prec_no=40&block_no=47646&year=2025&month=&day=&view=\)](https://www.data.jma.go.jp/stats/etrn/index.php?prec_no=40&block_no=47646&year=2025&month=&day=&view=)

セル種別	試験セル	試験開始 日時 (加熱開始)	試験終了 日時 (記録停止)	ピット内室温			気温 (°C) *			湿度 (%) *		
				最高 (max)	最低 (min)	平均(ave)	最高 (max)	最低 (min)	平均(ave)	最高 (max)	最低 (min)	平均(ave)
NMC 系	NMC-03	11/4 13:07:00	11/4 16:18:51	max: 84.1	max: 16.1	max: 56	max: 84.1	max: 16.1	max: 56	min: 15.6	min: 14.1	min: 44
	NMC-07			min: 15.6	min: 14.1	min: 44	ave: 17.2	ave: 15.3	ave: 49			
	NMC-09			ave: 17.2	ave: 15.3	ave: 49						
LFP 系	LFP-04	10/31 13:12:00	10/31 16:06:56	max: 56.2	max: 17.5	max: 99	min: 16.7	min: 15.5	min: 79	ave: 18.0	ave: 16.7	ave: 89

4.4.1 NMC 系セル

NMC 系セルの消火試験は、熱暴走の連鎖を防火ブランケットによって停止できるかどうか確認することを企図して、NMC-03, -07, -09 の 3 個のセルを重ねてバッテリーの状態を模擬した形で実施した。以下、便宜上、この試料を試験バッテリーと呼ぶ。セルの積層は下から NMC-03, -09, -07 とし、上側はアルミ板、下側は断熱材とアルミ板で挟み、クランプで拘束した。またヒータは上側のアルミ板の上に配置した。温度計測用の熱電対は、上側のアルミ板の上 (ヒータの温度: T1)、NMC-07 の上 (T2)、NMC-09 の上 (NMC-07 と -09 との間: T3)、NMC-03 の上 (NMC-09 と -03 との間: T11)、NMC-03 の下 (T12) の 5 ヶ所に貼付して固定した。セルの積層、熱電対の貼付、ヒータの固定、および小ピットへの設置の概要を図 4.3 と図 4.4 に示す。

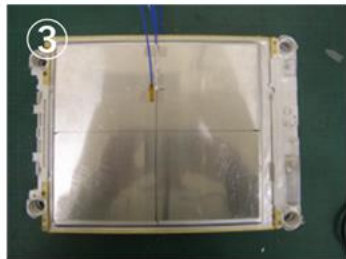
各セルの OCV は個別に計測した。データロガーのチャンネルと、計測した OCV および温度の対応を表 4.2 にまとめて示す。



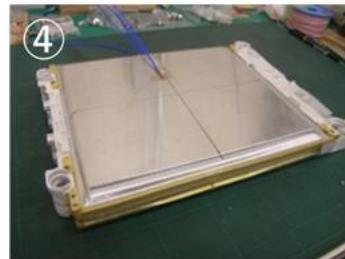
- ① 各セルの上面側に熱電対を貼付。最下段のNMC-03については下面側にも熱電対を貼付。



- ② セル間にセンサの厚み分の隙間が生じるため、アルミ箔で埋めてセル間の熱伝導性を改善。



- ③ NMC-07の上にアルミ板、NMC-03の下に断熱材とアルミ板を配置し、上側のアルミ板にはヒータの温度計測用の熱電対を貼付。



- ④ 三枚のセルを積層した状態。上から順にNMC-07, -09, -03。

図 4.3 消火試験用に用いた NMC 系セルの積層と温度計測箇所



- ① 積層をクランプで固定し、上側のアルミ板の上にヒータを配置



- ② ヒータとアルミ板を覆う形で断熱材を配置



- ③ ヒータの位置の上にステンレス板を配置し、クランプで固定



- ④ 小ピットの中の煉瓦の上に設置し、ケーブル類を配線

図 4.4 積層セルへのヒータの固定と小ピットへの設置の概要

表 4.2 NMC 系セルの消火試験における計測データ

計測項目	計測対象／位置	略号	計測チャンネル
ヒータ温度	ヒータ	T1	Ch.1
セル温度	NMC-07 の上側面	T2	Ch.2
	NMC-07 と-09 のセル間	T3	Ch.3
	NMC-09 と-03 のセル間	T11	Ch.11
	NMC-03 の下側面	T12	Ch.12
ブランケット 表面温度	中央付近	T4	Ch.4
	扉から見て左側	T5	Ch.5
	扉から見て奥側	T6	Ch.6
	扉から見て右側	T7	Ch.7
	扉から見て手前側	T8	Ch.8
環境温度	小ピット内	T9	Ch.9
OCV	NMC-07	V1	Ch.10
	NMC-09	V2	Ch.13
	NMC-03	V3	Ch.15

4.4.2 LFP 系セル

LFP 系セルの消火試験も当初は NMC 系セルと同様に複数のセルを接続させた状態で実施する計画であったが、単セルでの加熱試験における発生ガス量が想定以上に激しかったことから、複数セルが熱暴走した際にはスクラバーでの処理が追い付かず、周囲に拡散してしまうことが懸念されたため、単セルで実施する形に変更した。そのため、小ピットへの試験セルの設置状況は加熱試験と同様とした。データロガーのチャンネルと、計測した OCV および温度の対応を表 4.3 に示す。

表 4.3 LFP 系セルの消火試験における計測データ

計測項目	計測対象／位置	略号	計測チャンネル
ヒータ温度	ヒータ	T1	Ch.1
セル温度	LFP-04 の扉側（正面側）表面	T2	Ch.2
	LFP-04 の奥側（背面側）表面	T3	Ch.3
ブランケット 表面温度	中央付近	T4	Ch.4
	扉から見て左側	T5	Ch.5
	扉から見て奥側	T6	Ch.6
	扉から見て右側	T7	Ch.7
	扉から見て手前側	T8	Ch.8
環境温度	小ピット内	T9	Ch.9
OCV	LFP-04	V1	Ch.10

4.5 試験結果

4.5.1 NMC 系セル

4.5.1.1 熱暴走挙動

試験バッテリーの加熱開始から発火、消火に至る過程の計測温度の経時変化を図 4.5 に示す。また、特に発火が確認され、ブランケットによる消火を試みた時間帯（加熱開始後 1,240 s から 1,340 s までの 100 秒間）の温度と各セルの OCV の変化に注目して図 4.6 に示した。更に、ガスの噴出が始まった時 (t_a) と発火が確認された時 (t_b)、各セルが熱暴走した時 (t_c)、シャットダウンを開始した (OCV が低下し始めた) 時 (t_d)、(シャットダウンの完了、あるいは熱暴走により) OCV が 0 に低下した時 (t_e)、防火ブランケットを作動させた時 (t_f) の時間と温度を表 4.5 にまとめた。なお、ガス噴出と発火のタイミングはビデオの映像からの判断になるが、最初のセルでしか確認できない。ヒータに最も近いセル (NMC-07) が上面側 (ヒータ側) の温度が急上昇した時に発火していることから、他の 2 つのセルも同様に上面側の温度が急上昇した時に発火した可能性が高いが、断定はできないので、両セルとも上面側の温度が急上昇したタイミングを「熱暴走した時」とみなすことにした。

防火ブランケットでの消火は、2 つめのセルの発火が認められた後に実施することを予定していた。これは、最初のセルが発火した後、そのまま放置したままであれば他のセルに熱暴走が伝播することを確認するとともに、2 つめのセルの発火後にブランケットでの消火を行った場合に残りのセルの熱暴走を抑止できるかどうかを確認することも目的にしていたためである。実際の試験では、最初のセル (NMC-07) の発火を確認後、繰り返し炎の勢いが増す瞬間が見られたものの、2 番目のセル (NMC-09) が発火したと思われるタイミングをビデオカメラの映像から判断することは困難であった。そこで 2 番目のセルの OCV が 0 に急落したことを確認してからブランケットを作動させて消火を行った。しかしほぼ同時に 3 番目のセル (NMC-03) の上面側温度の急上昇と OCV の急落が発生しており、ブランケットによる消火が熱暴走伝播を抑止できるかどうかの判断は難しい結果となった。

表 4.4 に示すように、最上段のセルの上面側の最高到達温度は 677.5°C であり、同じ昇温速度で実施した単セル (NMC-02) での加熱試験での結果 (表 3.7, 651.7°C) と同程度であったが、中段と最下段のセルについては上下両面とも 800°C 以上にまで上昇しており、バッテリーの状態では単セルよりも高温まで温度が上昇してしまうことが示唆された。最下段のセルの下側の最高温度はブランケットによる消火を実施してから 40 秒近く経過してから記録されており、仮に中段のセルが熱暴走した (T3 が急上昇した) 直後に消火を行っていたとしても、最下段のセルの上面の温度 (T11) は 600°C 以上にまで上昇してしまったと考えられ、最下段のセルの熱暴走は抑止できなかったと推察される。更に下にセルがあった場合も同様であり、複数のセルが積層した車載用バッテリーにおいて、一つのセルが発火した場合、防火ブランケットで迅速に消火を行ったとしても、燃焼の継続を停止できる効果は期待できるものの、同じバッテリーの中の他のセルが連鎖して熱暴走することを防ぐのは難しいと思われる。おそらく NMC 系セルで構成された車載用バッテリーの熱暴走の連鎖を停めるためには、温度の上昇が起これないように何らかの手法によってセルを直接冷却する以外にないものと考えられる。

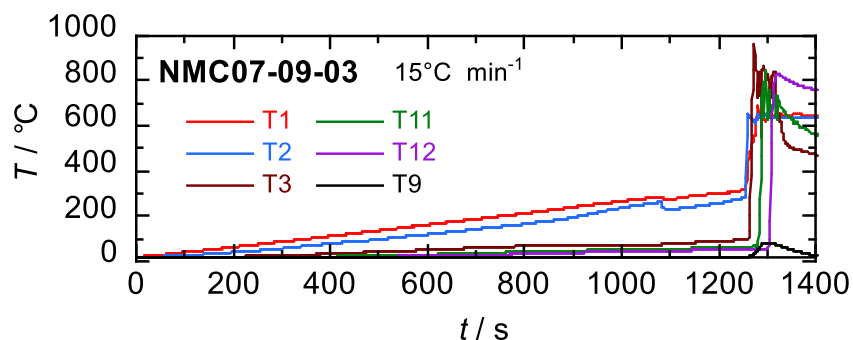


図 4.5 NMC 系試験バッテリーの加熱-消火試験における計測温度の経時変化（消火実施直後まで）

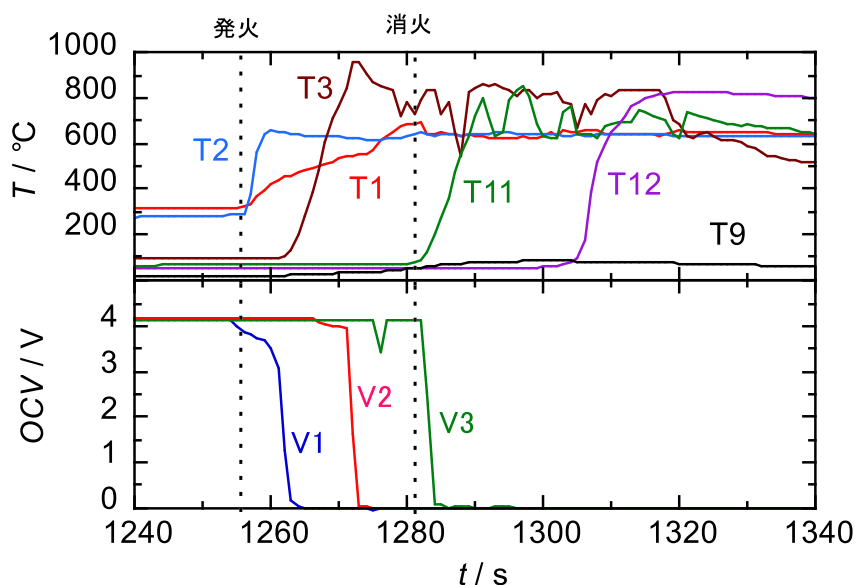


図 4.6 NMC 系試験バッテリーの加熱-消火試験における熱暴走前後の期間の計測温度と OCV の経時変化

表 4.5 NMC 系試験バッテリーの加熱-消火試験における各種事象発生時間と最高到達温度

セル ID	NMC-07	NMC-09	NMC-03
位置	最上段	中段	最下段
ガス噴出開始時間 t_a / s	1,079	不明	不明
発火時間 t_b / s	1,254	不明	不明
熱暴走開始時間 t_c / s	1,254	1,262	1,280
シャットダウン開始時間 t_d / s	1,254	1,267	1,282
OCV が 0 となった時間 t_e / s	1,265	1,276	1,291
防火ブランケットでの消火実施時間 t_f / s	1,281		
上側セル表面の最高到達温度 T_{up} / °C	677.5	961.5	851.8
下側セル表面の最高到達温度 / T_{low} / °C	961.5	851.8	828.9

4.5.1.2 鎮火後の挙動

図 4.7 に、加熱開始から 10,000 秒経過時までの計測温度の変化をプロットした。発火と消火のタイミングは表 4.3 記載の通りであり、この時間スケールでは区別が難しいが、参考のため破線で示した。各温度計測箇所の最高到達温度と、消火した時間を起点とした時の最高到達温度に達するまでの時間を表 4.6 に示す。ブランケットの表面温度は、消火直後は上昇するものの、いったん低下し、再び上昇する挙動を示したため、最高値と極大値の 2 つの値を記載した。ブランケットの中心付近の T4 は 2 回目の温度上昇時、消火後 860 秒経過してから最高値に達したが、他の 4 点は消火後 3 分以内に最高値を示した。熱暴走時にセルからのガスが水平方向に噴出したため、ブランケットは中心よりも周辺部が先に加熱されたものと考えられる。しかし、高温のガスは上方向に流れるため、徐々に中心の高い位置が温められて最高温度に達したと推察される。なお、赤外線カメラについては誤操作があり（撮影時間が長かったためバッテリーを使い切った）動画の記録が残せなかった。消火実施後、約 9 分の時点の画像のみ記録されていたので、参考に図 4.8 に示す。

メーカーがブランケットを取り外す際の判断基準としている 65°C まで T4 が低下するまでには鎮火から 2166 秒要しており、更に 1 時間以上の経過を待つとすると、鎮火から約 1.6 時間はそのまま静観が必要ということになる。

試験バッテリー全体で見た時に、中心部に近い T3 と T11 は、表面に近い T2 と T12 よりも放熱しにくい位置と考えられる。しかし図 4.7 では T3 と T11 の方が速く温度が低下しており、興味深い結果となっている。ただ、熱暴走の際に熱電対がセル表面から剥離して正確な温度が計測できなくなった可能性も考えられるので、検証や再現性の確認が必要と思われる。

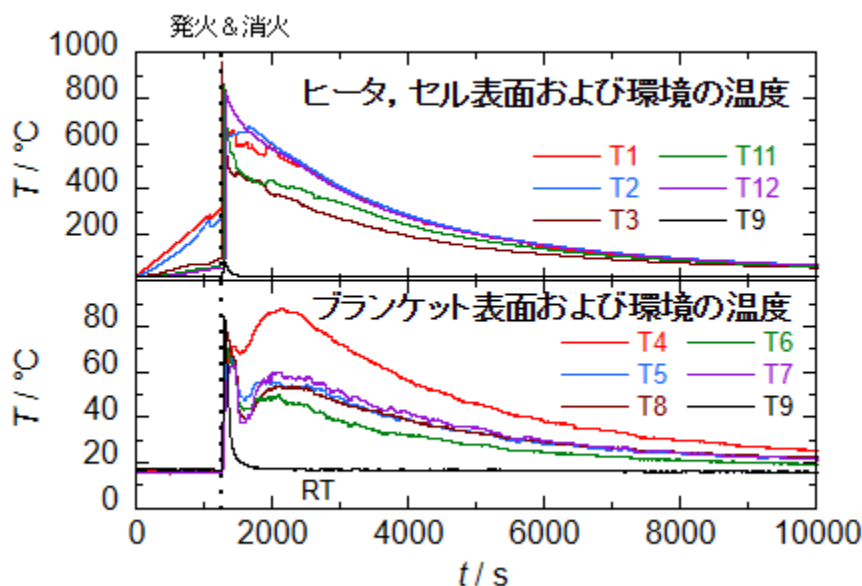


図 4.7 NMC 系試験バッテリーの加熱-消火試験における計測温度の経時変化 (10000 秒経過まで)

表 4.6 NMC 系試験バッテリーの加熱-消火試験における計測温度の最高値と極大値
および消火してからの時間

計測項目	計測対象/位置	略号	最高値 $T_{\max 1} / ^\circ\text{C}$	最高値 到達時間 $t_{\max 1} / \text{s}$	極大値 $T_{\max 2} / ^\circ\text{C}$	極大値 到達時間 $t_{\max 2} / \text{s}$
ヒータ温度	ヒータ	T1	692.7	1	-	-
セル温度	NMC-07 の上側面	T2	677.5	350	-	-
	NMC-07 と-09 の セル間	T3	961.5	-8	-	-
	NMC-09 と-03 の セル間	T11	851.8	16	-	-
	NMC-03 の下側面	T12	828.9	40	-	-
ブランケット 表面温度	中央付近	T4	88.1	860	71.6	149
	扉から見て左側	T5	76.0	56	55.8	527
	扉から見て奥側	T6	79.0	37	54.0	807
	扉から見て右側	T7	71.4	32	49.7	817
	扉から見て手前側	T8	62.9	163	60.2	818
環境温度	小ピット内	T9	84.1	19	-	-

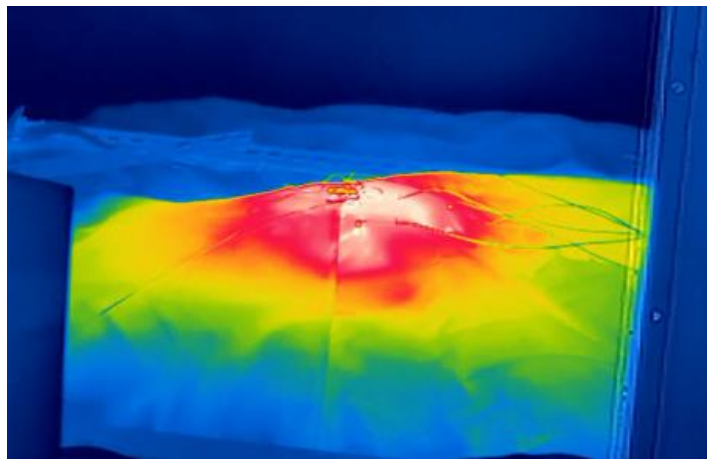


図 4.8 NMC 系試験バッテリーの消火後約 9 分経過時点のブランケット表面の温度分布のイメージ

4.5.1.3 検出ガスの経時変化

FT-IR で計測した試験バッテリーから発生したガスの濃度の経時変化を図 4.9 に示す。この試験ではブランケットを被せるという操作を行う上で支障となるため、単セルの加熱試験のようにガス採取用配管の先端部を試料の上方に設置することができず、試料とほぼ水平の高さの横の位置に配置した。試料から放出されたガスは環境より高温のため上方向に流れる傾向が強いため、ブランケットを作動させるまでの間は加熱試験実施時よりガスの濃度が低めに検出されることが予想された。実際、ガスの噴出が発生した直後は、ほとんどガスは検出されていない。しかし発火時には試料から水平方向に勢いよく炎とともにガスが噴出したので検出されるようになった。ほとんどのガス種について、検出濃度の最大値は、3.4.1 で述べた単セルでの加熱試験での値の 3 倍を大きく上回った。これは、セルの温度が単セルでの試験の時よりも高温に達したことと関連していると推察される。CH₄、C₂H₄、EtOH 等、単セルでの試験では検出されなかったガス種が放出されたことも興味深い。ただし水蒸気濃度については顕著な変化は見られなかった。

拡散式ガス検知器での計測結果（図 4.10）においては、H₂ や CO の濃度の最大値は計測可能な上限値を超過した。

ガスの濃度はブランケットによる消火を行った後しばらく低下し続けたが、溶媒成分やアルコール類、HF、そして H₂ は再び濃度が上昇する傾向を示した。特に、溶媒成分と C₂H₆、そして HF はいずれも 2,200 s 付近から増加していた。図 4.10 ではほぼ同じタイミングで酸素濃度の急激な低下が見られており、何らかの酸化反応が生じた可能性がうかがえるが、CO₂ の増加は見られておらず、ガス発生量の増加との関連性は不明であり、そのメカニズムの解明には更なる検討が必要である。

ブランケットによる消火後、試験バッテリーから発生したガスはブランケット内で四方に拡散し、ブランケットの縁と地面との隙間からゆっくりと排出されると考えられるので、CO や HF のような毒性のガスの濃度が高いうちは、ブランケット周辺に近づくことは危険である。

また、ブランケットを外すタイミングとしては、可燃性ガス、および毒性の高いガスが十分に希薄になった後が望ましい。前述の通り、今回の試験において、メーカーの推奨に従ってブランケットの表面温度から判断される時間は、鎮火後約 1.6 時間となったが、その時点でのブランケット内のガスの濃度は、HF: 0 ppm、C₂H₆: 66 ppm、DEC: 0 ppm、MEC: 41 ppm、H₂: 0 ppm 程度となっており、ブランケットの撤去に問題ない値と言える。ただし CO は 27 ppm 残留しており注意を要するレベルであった。撤去を急ぐ必要がある場合は、試験バッテリーを冷却するとともに、ブランケット内の可燃性ガスや有毒ガスを速やかに無害化処理する技術を開発することが不可欠である。

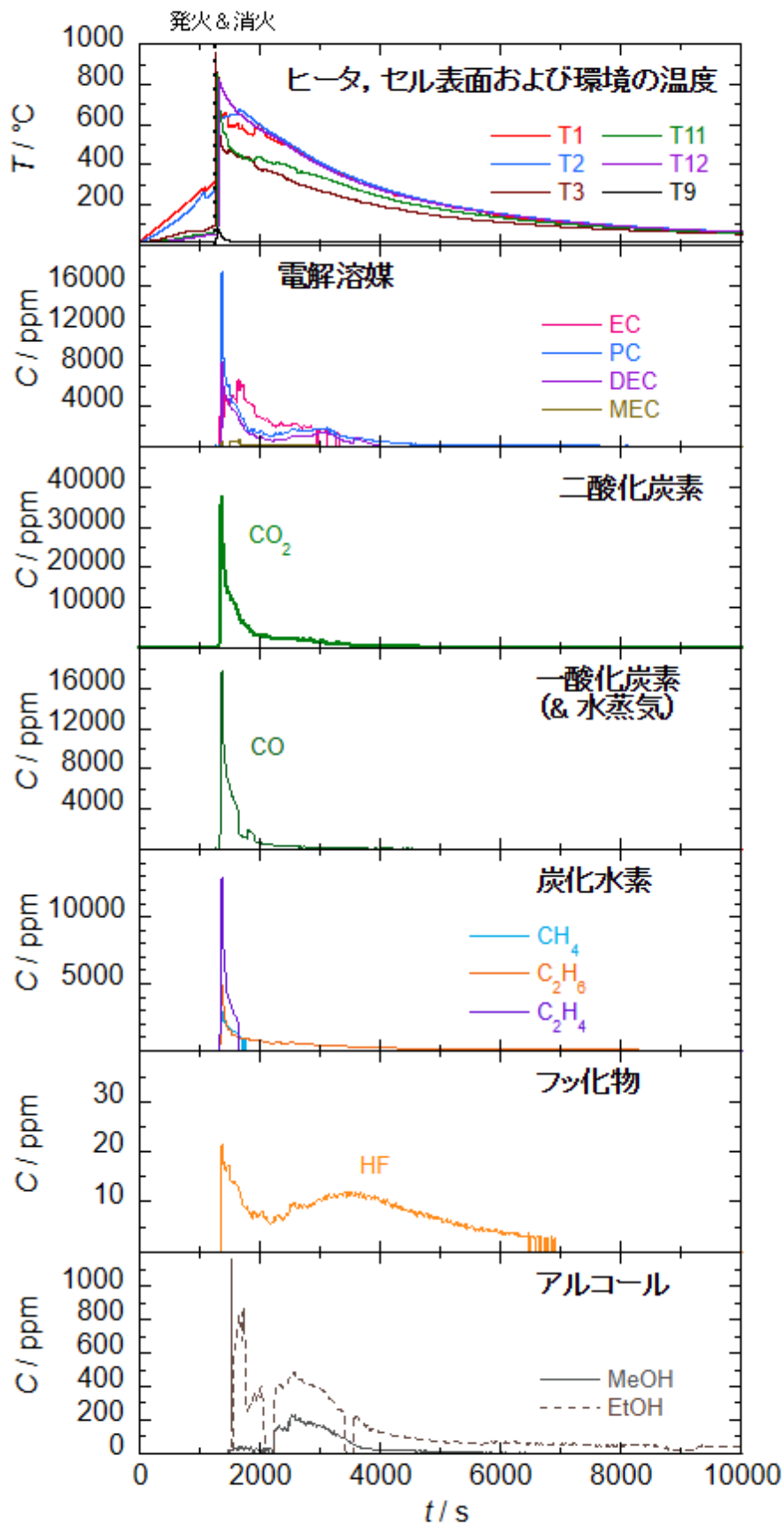


図 4.9 NMC 系試験バッテリーの加熱-消火試験における発生ガスの経時変化

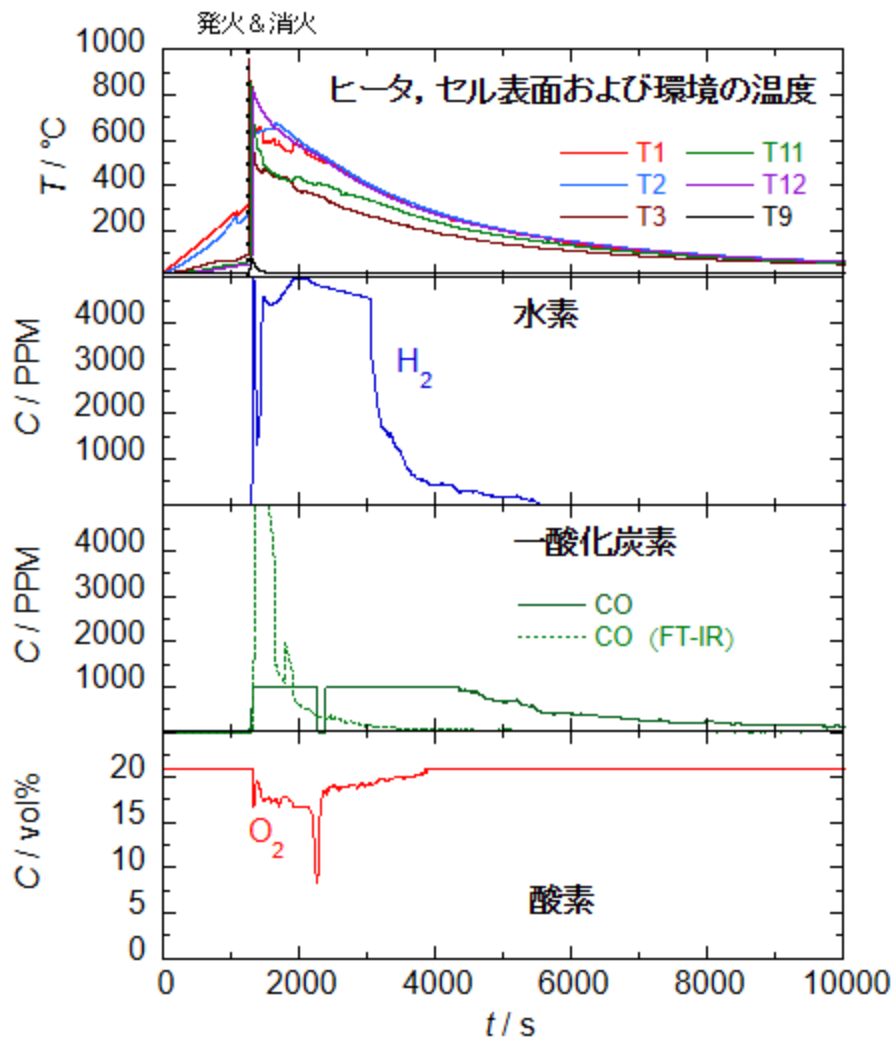


図 4.10 NMC 系試験バッテリーの加熱-消火試験における試料近傍のガス濃度の経時変化

4.5.2 LFP系セル

4.5.2.1 熱暴走挙動

試験セルの加熱開始から発火、消火に至る過程の計測温度の経時変化を図4.11、熱暴走関連挙動が発生した時間帯（加熱開始後900 sから1,400 sまでの500秒間）の温度とOCVの変化を図4.12に示した。更に、シャットダウンを開始した（OCVが低下し始めた）時（ t_{d2} ）、ガスの噴出が始まった時（ t_{b2} ）、強制着火を行った時（ t_{c2} ）、防火ブランケットを作動させた時（ t_{d2} ）、OCVが0に低下した時（ t_{e2} ）の時間と温度を表4.7にまとめた。強制着火を行うまでは、概ねLFP-08の結果と同様であるが、シャットダウンとガス噴出の開始時間は若干早くなった。これは試験開始時の気温の差に起因していると思われる。このまま加熱を続けても発火には至らないことが想定されたので、本試験では加熱開始から1000秒経過した時点でニクロム線加熱による強制着火を実施し、ヒータによるセルの加熱は停止した。着火後にT1, T2, T3が低下する様子や、T1, T2に比べてT3の温度が高くなる挙動はLFP-03の結果と同様である。

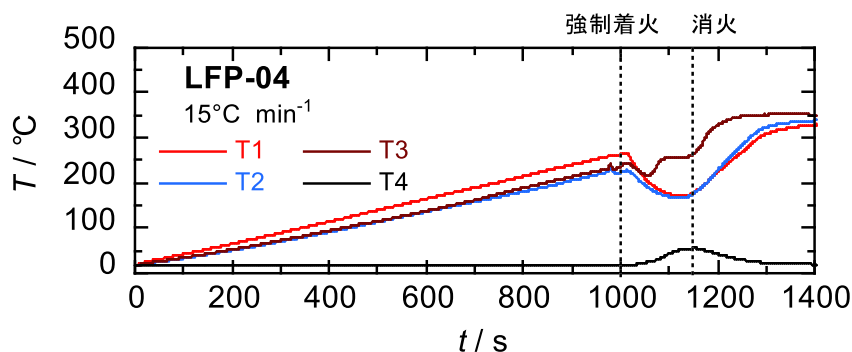


図 4.11 LFP系試験セルの加熱-消火試験における計測温度の経時変化（消火実施直後まで）

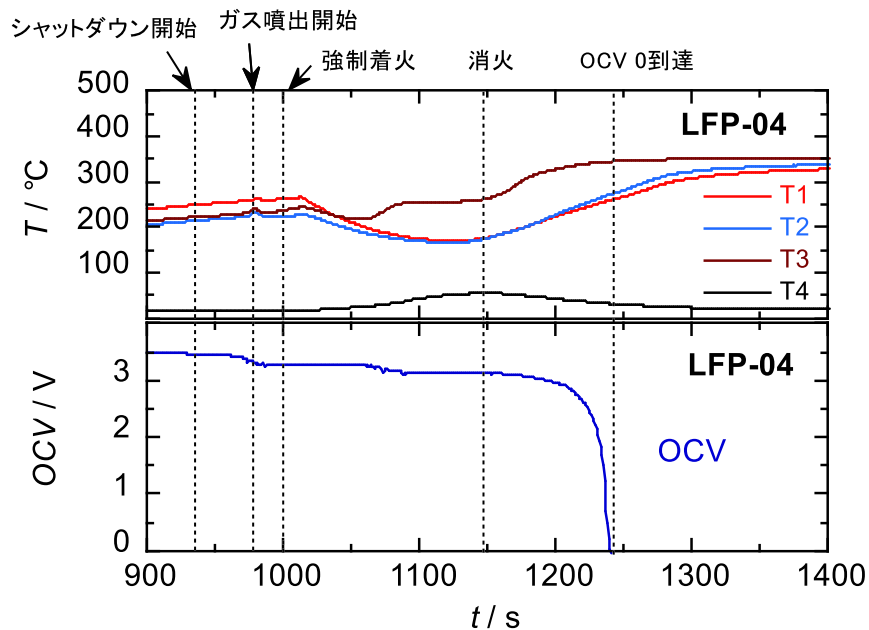


図 4.12 LFP 系試験セルの加熱-消火試験における熱暴走前後の期間の計測温度と OCV の経時変化

表 4.7 LFP 系試験セルの加熱-消火試験における各種事象発生時の時間と温度および OCV

事象	発生時間	ヒータ温度	正面側温度	背面側温度	OCV
	t/s	T1 / °C	T2 / °C	T3 / °C	OCV / V
シャットダウン開始 t_{a2}	928	247.8	213.1	221.5	3.47
ガス噴出開始 t_{b2}	978	262.7	234.5	241.4	3.31
強制着火 t_{c2}/s	1,000	263.5	224.3	238.5	3.27
消火実施 t_{d2}/s	1,148	177.3	176.3	263.6	3.13
OCV が 0 に低下 t_{e2}/s	1,239	260.6	273.6	345.0	0

4.5.2.2 鎮火後の挙動

LFP-03 の加熱試験においては着火から 161 秒後にシャットダウンが完了したが、本試験では消火によってシャットダウンの進行を停止できるか確認するため、着火後 148 秒で防火ブランケットでの消火を行った。その結果、図 4.12 に示すように、消火を行ってもそれだけでは温度の上昇や OCV の低下は抑えることが出来ず、熱暴走が継続することが確認された。

加熱開始から 10,000 秒経過時までの計測温度の変化を図 4.13 に、最高到達温度と、消火した時間を起点とした時の最高到達温度に達するまでの時間を表 4.8 に示す。T1, T2, T3 の最高到達温度は、消火を行っていない加熱試験の結果（表 3.10）と比較すると若干低くなっており、温度上昇抑制に関して多少の効果があった可能性がある。

ブランケット表面の温度は、NMC 系試験バッテリーでは 5ヶ所とも、消火の 5 分後くらいから再上昇していたが、LFP 系試験セルでは、中心付近の温度 T4 は同様の変化を示したものの、T7 は単調に低下した。また、他の 3ヶ所は温度の再上昇が見られるものの 5°C 以内の緩やかなものであった。この差の原因は NMC 系試験バッテリーでは四方に炎を噴き出す形で燃焼したのに対し、LFP 系試験セルでは中心部の圧力開放弁から真上に噴出したガスに引火させたので、ブランケットの中心付近が集中的に加熱されたためと推察される。また、T5, T6, T8 の長時間に渡る緩やかな温度上昇は、セルの中心から噴出した高温のガスがブランケットに覆われた中で徐々に周囲に拡散することで起きた変化と考えられる。図 4.14 は、消火後約 9 分の時点でのブランケット表面の赤外カメラによる温度分布の画像である。NMC 系試験バッテリーでの結果（図 4.8）と比較すると、高温の箇所が中心付近に集中していることがうかがえる。

消火を行ってから T4 が 65°C 以下に低下するまでの時間は 1368 秒であり、ブランケット撤去の目安は消火後 1 時半程度と見込まれる。

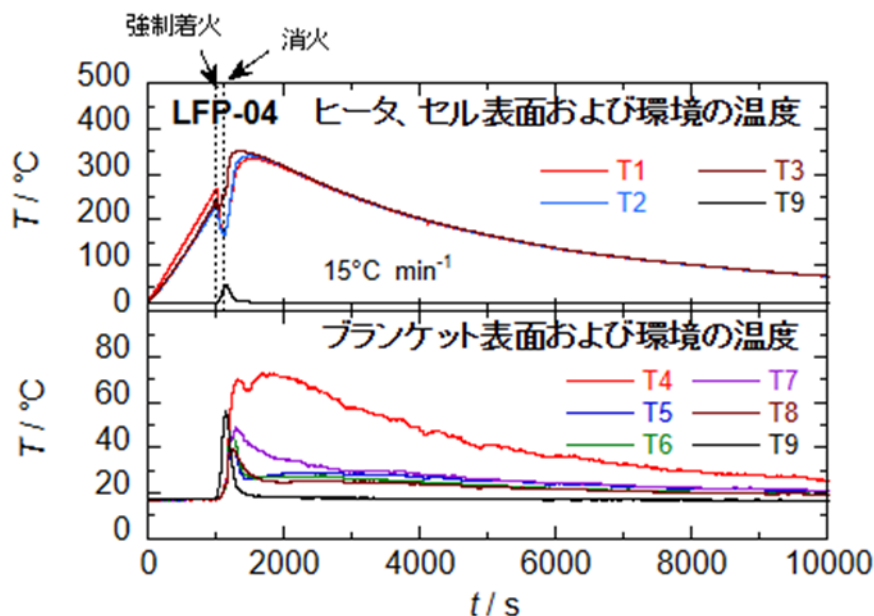


図 4.13 LFP 系試験セルの加熱-消火試験における計測温度の経時変化（10000 秒経過まで）

表 4.8 LFP 系試験セルの加熱-消火試験における計測温度の最高値と極大値
および消火してからの時間

計測項目	計測対象/位置	略号	最高値 $T_{\max 1} / ^\circ\text{C}$	最高値 到達時間 $t_{\max 1} / \text{s}$	極大値 $T_{\max 2} / ^\circ\text{C}$	極大値 到達時間 $t_{\max 2} / \text{s}$
ヒータ温度	ヒータ	T1	331.5	386	-	-
セル温度	正面側	T2	341.0	326	-	-
	背面側	T3	351.6	192	-	-
ブランケット 表面温度	中央付近	T4	72.7	639	70.0	168
	扉から見て左側	T5	39.3	96	29.4	1061
	扉から見て奥側	T6	45.1	73	27.9	1389
	扉から見て右側	T7	48.8	146	-	-
	扉から見て手前側	T8	39.8	73	28.3	1150
環境温度	小ピット内	T9	56.2	5	-	-

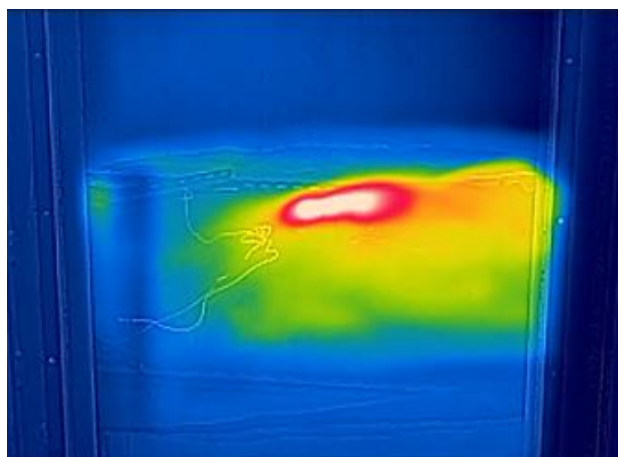


図 4.14 LFP 系試験セルの消火後約 9 分経過時点のブランケット表面の温度分布のイメージ

4.5.2.3 検出ガスの経時変化

試験セルから発生したガスの濃度の経時変化を FT-IR と拡散式ガス検知器で計測した結果をそれぞれ図 4.15、図 4.16 に示す。ガスの採取口が試料の水平方向に位置していたため、圧力開放弁作動によるガス噴出後、ブランケットによる消火を行うまでの間は、CO₂ 以外は殆ど検出されなかった。また、ブランケットによる消火を行った後は、ブランケットと地面の間の限られた空間にガスが集中した結果、加熱試験実施時以上の高濃度のガスが装置に吸引され、赤外吸収スペクトルは飽和してしまった。2000 秒経過前後の期間に CO₂ と CO の濃度変化にステップ状の変化が見られているが、これらは装置の感度切り替えがうまく作動せず、不連続が生じたことによるものと思われる。定性的には、検出されたガスの成分は消火を行っていない加熱試験の時とほぼ同様であった。

ブランケット撤去の目安と判断された消火後 1 時半経過時点のガス濃度は、CO: 45 ppm、HF: 55 ppm、C₂H₆: 551 ppm、C₂H₄: 146 ppm、DEC: 0 ppm、MEC: 438 ppm、MeOH: 1052 ppm、そして H₂ が 145 ppm 程度であり、ほとんどのガスが NMC 系バッテリーでの結果より多く残留していた。CO だけでなく、HF と MeOH も許容濃度を越えており、残留ガスの観点からはブランケットを外すことは憚られる状態と言える。ブランケット撤去の判断には、燃焼の停止の確認、および表面温度の計測の他に、ブランケットで囲われたエリアの中のガスの濃度の確認を必須とした方が賢明かと思われる。

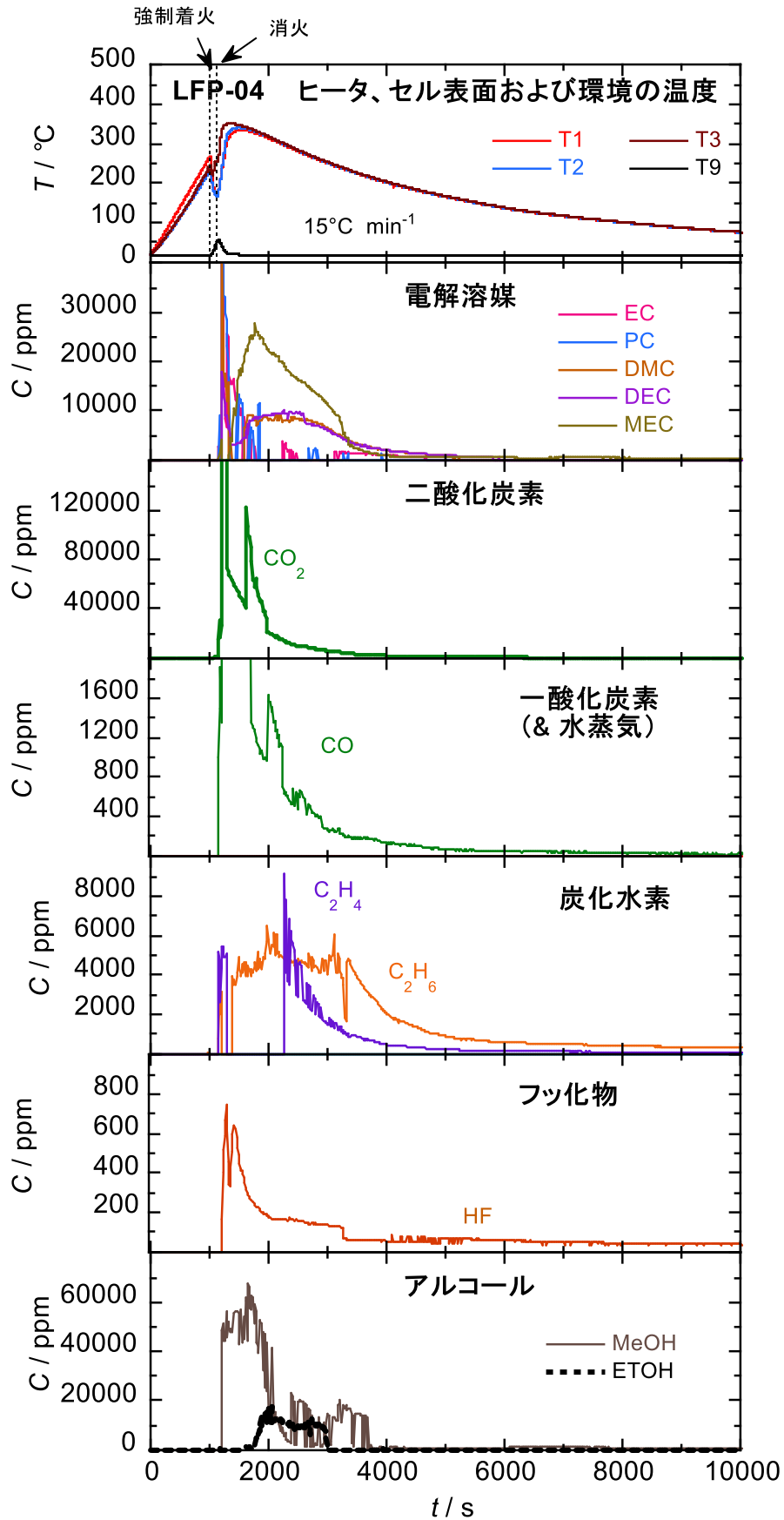


図 4.15 LFP 系試験セルの加熱-消火試験における発生ガスの経時変化

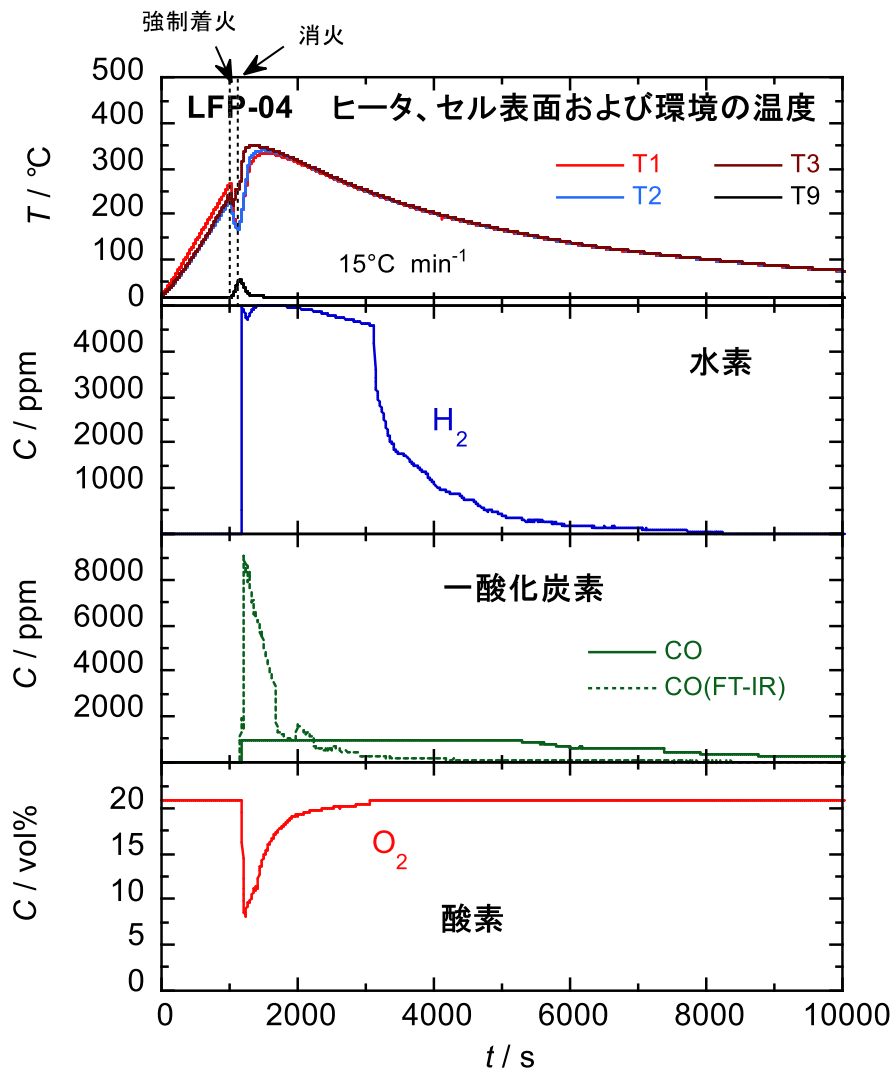


図 4.16 LFP 系試験セルの加熱-消火試験における試料近傍のガス濃度の経時変化

5. まとめ

LiB を使用した EV や ESS が火災事故を起こした時の迅速な消火技術を検討するに当たり、二次被害の防止や、消火活動に当たる者の健康を守るためには、LiB から放出されるガスや粉塵の種類や濃度を把握し、可燃性や毒性について認識する必要がある。そこで、NMC 系正極を用いたラミネート型の LiB (NMC 系セル) と、LFP 系正極を用いた角型 LiB (LFP 系セル) の二種類の LiB について加熱試験を行い、熱暴走した時に放出されるガスと粉塵の分析を実施した。また、迅速な消火手法として期待されている防火ブランケットでの消火について、効果を確認するとともに、消火後のブランケットを撤去するタイミングを判断する基準を検討するために、消火試験を実施し、LiB とブランケットの温度、およびブランケット内のガス濃度の変化を評価した。

加熱試験では昇温速度をパラメータに 3 水準の試験を行ったが、NMC 系セルはいずれの条件でも発火した。一方、LFP 系セルでは圧力開放弁の作動によりガスの噴出は認められたものの、自発的な発火は認められなかった。ただし噴出ガスを加熱すると引火することが確認された。

NMC 系セルの熱暴走では、まず電解液成分の低沸点溶媒の蒸気と、SEI の熱分解によって生成したと推察される炭化水素ガスおよびメタノールの噴出が起り、発火とともに主要な発生ガス成分は CO₂ と CO、H₂、そして高沸点溶媒の蒸気に変化した。また、少し遅れて水蒸気や HF の発生が生じた。発火とともに直径 2.5 μm 以下の粉塵が放出され、電解液や電解支持塩由来の成分に加え、正極活物質に由来する遷移金属の酸化物が含まれていることが確認された。

LFP 系セルの熱暴走では、ガス噴出の時点で既に溶媒蒸気と炭化水素の他、CO₂ や HF の発生が認められた。粉塵は、着火の有無に関わらず発生が確認された。成分元素はほとんどが C、そして O であった。

防火ブランケットでの消火は、いずれのセルでも速やかに鎮火できることを確認した。ただし熱暴走の継続を停止することは難しく、セルの冷却も併用して進める必要があることが認識された。また、ブランケットでカバーされたエリア内のガスには CO や HF 等の毒性の高いガスが多く含まれているため、それらの残留ガスの分析を実施し、ブランケット表面の温度と残留ガスの濃度を元にランケットを取り外すタイミングの判断をすべきであることが示唆された。迅速にブランケットを取り外すためには消火現場に有毒ガスを処理する装置を持ち込むことも必要になると考えられる。