

リチウムイオン二次電池の高エネルギー状態での燃焼実験から原因究明に生かせること

大阪市消防局（大阪） 辻 明人
村上 芳郎

1 はじめに

現代社会に無くてはならないスマートフォン等、様々なモバイル機器。日本中のありとあらゆる場所にあり、多くの人のポケットにもそのような機器が入っていると思われる。そのような機器に必ず内蔵されているリチウムイオン二次電池からの火災が近年増加傾向にある。海外メーカーの最新スマートフォンが相次ぐ不具合からリコールに発展し、販売中止となったという社会問題は未だ記憶に新しいが、リチウムイオン二次電池は発火しやすいという宿命を負う。

大阪市内で発生したリチウムイオン二次電池起因の火災事案を調べると、過放電が考えられる出火もなくはないが、ほとんどの場合充電中、若しくは満充電時に火災が起こっている。

充電により高エネルギー状態となったリチウムイオン二次電池と、充電されていない低エネルギー状態のリチウムイオン二次電池の燃焼実験より、ある一定の共通点及び差異を見出し火災原因究明への新たな判断につながる内容を論文としてまとめた。

2 リチウムイオン二次電池の構造

リチウムイオン二次電池とは内部にプラスとマイナスの電極が存在し、プラス電極には、アルミニウム箔（以下「アルミ箔」）にリチウム含有化合物が塗布され、マイナス電極は銅箔に炭素系物質などを塗布し、その間に絶縁体であるがイオンを通す樹脂製のセパレーターで構成され、それらをバームクーヘンやつづら折りのようにまとめる。それをセルという内部を電解質で満たされた金属の容器（乾電池型）又はアルミラミネートフィルムに入れた二次電池である。

また、リチウムイオン二次電池にはリチウムイオンポリマー二次電池と呼ばれるものがある。電解質をゲル状ポリマーのように固体化することで万が一セルが破損した際にも原理的に液漏れがない。その利点は、セルを強固にすることなくアルミラミネートフィルムを用いることができ、セルの形状を自由に作ることができる。そのため薄型や使用する機器に合わせた設計が可能となり用途範囲が飛躍的に伸びてきた。本文中ではリチウムイオンポリマー二次電池においても基本構造は同じであるためリチウムイオン二次電池と呼ぶ。

3 リチウムイオン二次電池の歴史

日本初の二次電池である鉛蓄電池が製造されたのは1895年、製造から90年が経った1980年代は携帯電話やノートパソコン等の開発により小型軽量な二次電池のニーズが高まる。1990年代に入ると電気自動車が目ざされ開発ブームが起こり、様々な蓄電池が開発されたが、容量不足や出力不足による走行距離の短さ、蓄電池自体の寿命の短さという2つの問題を抱えていた。

1991年にリチウムイオン二次電池が日本の企業により商品化されて以来、ノートパソコン、携帯電話及びPDA(携帯情報端末)を中心に需要が拡大していった。

1999年に同企業によりゲル状ポリマー電解質を使用したリチウムイオン二次電池が商品化された。

2000年に入ると研究が進み現在では安全のため鉛蓄電池で運行していた潜水艦にまでもリチウムイオン二次電池が搭載されることになり、性能やコストパフォーマンスは向上し続けている。

4 ポータブルDVDプレーヤーからの出火事例について

(1) 火災の概要

本件は、4階建共同住宅の3階一室において、11㎡焼損及び天井側壁19㎡焼損した火災である(写真①)。火元は男性の一人暮らしで出火の約3時間前に外出しており、ベランダ窓や玄関は施

錠され、喫煙をせず、灰皿やたばこも見分されなかった出火箇所付近に発火源となるものはポータブルDVDプレーヤー（以下「プレーヤー」）のみであり、床面の焼損はプレーヤーが接する部分を中心に広がっていた（写真②）。

火元男性によると、プレーヤーの充電は基本的に週末に行い、使用中、バッテリー容量が減ってきた際に随時充電を行う。これまで異常を感じたことはなく、充電する時以外に電源アダプターは本体と接続しておらず、出火時も充電はしていなかった。メーカーによると本製品にリコールはなく、火災等の事故歴もない。

(2) 製品鑑識について

製品鑑識は大阪市高度専門教育訓練センターでメーカーと合同で実施する。詳しく鑑識を行うと外部からの受熱によって当該プレーヤーが二次的に焼損したものととは考えられない（写真③）。焼損したリチウムイオン二次電池が入るアルミラミネートフィルムは一部しか残存しておらず、電極は所々溶融による穴が認められることから、周囲の基板等に比べ、熱影響を強く受けていると考えられる。そのリチウムイオン二次電池の電極はもろく、一枚一枚見分することはできないが、数枚の電極が膨張したように変形し、原形を留めていない。また、アルミラミネートフィルムから脱落している2枚の電極は全体にしわが生じ、一部穴が認められる（写真④）。

(3) 鑑識結果について

本件火災については、製品鑑識からプレーヤーのリチウムイオン二次電池の絶縁劣化により、セル内部で短絡したことで熱暴走を起こし出火した可能性が高いと判定する。短絡に至った要因として、製造過程における異物の混入や落下等の衝撃によるリチウムイオン二次電池内部の破壊によるものなどが考えられるが今回の鑑識では特定には至らない。

(4) まとめ

本事案は、出火箇所付近に他の発火源が無かったため、プレーヤ

一の製品鑑識に至り、出火原因の特定をすることができた。

今回のようにリチウムイオン二次電池からの出火が疑われる場合とたまたま出火箇所の近くにリチウムイオン二次電池が内蔵されている機器が置かれ、火災の煽りにより焼損する場合もあると考えられる。そのためリチウムイオン二次電池から出火した場合、その燃焼状況の特徴を実験により明確にすることで、出火原因の究明に役立てることができると考え再現実験を行った。

5 再現実験について

リチウムイオン二次電池の内部短絡を再現するために燃焼実験を行う。実験ではリチウムイオン二次電池を高エネルギー状態と低エネルギー状態のものを区別して行う。高エネルギーとは満充電若しくは過充電状態のものを言う。また、低エネルギーとは充電不足若しくは完全放電状態のものを言う。

実験に先立ち低エネルギー状態のリチウムイオン二次電池の＋を短絡させる実験や釘刺し実験を 10 回程度行ったが何れも発火することはなかった。これはリチウムイオン二次電池起因の火災事例のほとんどが充電中若しくは満充電状態つまり高エネルギー状態時に起こっている火災であることを裏付ける結果でもある。

(1) 実験 1 (リチウムイオン二次電池を内部から焼損させた状況)

リチウムイオン二次電池の安全装置を取り外し、大電流発生装置を用いて 5 V 程度印加すると 4 A 程度の電流が流れ、過充電状態となる。印加を続けると徐々にリチウムイオン二次電池の温度が上昇する (グラフ 1 参照)。グラフから見ると最初一時間は徐々に温度が上昇し、最終的に内部短絡が発生する。リチウムイオン二次電池の表面温度は出火する 30 分前から 20~80℃へ上昇し、90℃を超えると数分後には出火し、700℃を超える (写真⑤⑥)。

出火した後の電極の焼損状態を観察するため、焼損したリチウムイオン二次電池の内部を展開し、それぞれの電極を確認すると、銅箔は確認できるが、非常にもろく所々破損し、穴が開き焼失して

いる部分も確認できる(写真⑦)。アルミ箔は焼失し確認できない。リチウムイオン二次電池の燃焼時の表面温度は最高温度 700℃程度であるため内部のアルミ箔は焼失したと考えられる。

(2) 実験 2 (リチウムイオン二次電池を外部からの炎により焼損させた状況)

リチウムイオン二次電池の安全装置を取り外し、低エネルギー状態にして周りの木材に火を付け、外部からの炎により燃焼させ内部の電極の状態を確認する(写真⑧⑨)。リチウムイオン二次電池の表面温度は可燃物に火を付けた瞬間から上昇し、(グラフ 2 参照)数分で膨張し破裂、その後焼損し、最高温度は約 720℃まで上昇する。燃焼中の木材の中にあるリチウムイオン二次電池は約 700℃を継続し、その後可燃物の減少により終息に向かうにつれて温度が低くなっていく。

焼損したリチウムイオン二次電池の内部を展開し、電極の焼損状況を確認すると、銅箔 35 枚(写真⑩)及びアルミ箔 34 枚が残存している(写真⑪)。銅箔に穴や欠けている部分は見分できないが、アルミ箔は部分的に焼失が見分でき、原形を留めているが手に持つと、もろく崩れるものが確認できる。

(3) 実験 3 (実験用プレーヤーのリチウムイオン二次電池に過電流を流し出火させた場合の焼損状況)

実験 1 の内容を実験用プレーヤーに設置し焼損状況を確認する(写真⑫⑬)。

実験用プレーヤーにリチウムイオン二次電池を取り付け、実験 1 と同じ内容で電圧を印加し、リチウムイオン二次電池の焼損状況と畳への焼損状況を確認する。

電圧を印加するとおよそ 1 時間半程度で温度が上昇する。温度が急激に上昇し実験用プレーヤーの側面から炎が噴出し焼損する。

焼損した実験用プレーヤーを移動すると畳にリチウムイオン二次電池の形に焼損が確認できる(写真⑭)。

出火した後の電極の焼損状態を観察するため、リチウムイオン

二次電池の内部を展開するとアルミ箔は焼失し見分できない。銅箔については見分できるが、非常にもろく所々破損し、穴が開き焼失している部分も見分できる。その結果は実験1で行ったものと酷似している(写真⑮)。

- (4) 実験4 (実験用プレーヤーのリチウムイオン二次電池を外部からの炎により焼損させた場合の状況)

リチウムイオン二次電池を低エネルギー状態にして、周りの可燃物に火を付け外部からの炎により焼損させ、内部の電極の状態を確認する(写真⑯⑰)。

燃焼は数分で広がり実験用プレーヤーにも延焼し、内部のリチウムイオン二次電池からも出火、実験用プレーヤー本体側面より炎が噴き出し、燃焼が継続する。その後、着火物及び実験用プレーヤー全体に焼損させた後消火する。

実験用プレーヤーは全体に焼損し原形をとどめていないが、リチウムイオン二次電池においては内部が破裂し、破損した部分から内部の電極が確認できる(写真⑱)。畳との接地面に若干の変色が認められる(写真⑲)。

焼損したリチウムイオン二次電池内部を展開し、電極の焼損状況を確認する。銅箔35枚(写真⑳)及びアルミ箔34枚(写真㉑)が残存している。銅箔については穴や欠けている部分はほぼ確認できないが、アルミ箔は焼失箇所が部分的に見られ、実験2と同様にもろくなっているのが確認できる。

- (5) 実験5 (実験用プレーヤーのリチウムイオン二次電池が高エネルギー状態で外部からの炎により焼損させた場合の状況)

リチウムイオン二次電池を高エネルギー状態にして、外部からの炎により焼損させ、内部の電極の状態を確認する。

実験のため同じ形状、容量のリチウムイオン二次電池2個(A及びBとし、写真㉒を参照)を重ね、直列に接続し実験1と同じように過充電する。どちらも過充電状態つまり、高エネルギー状態を維持し一方が内部から焼損、もう一方がその煽りにより焼損する

状況を実験する。Aが過充電により最初に焼損し（写真㉓）、その後B及び実験用プレーヤー全体に焼損が及んだところで消火し、焼損状況を確認する（写真㉔）。

ア 過充電により出火したAを展開した状況（写真㉕）

実験 1 と同じように銅箔は原形を留めておらず焼失は大部分に及んでおり、アルミ箔においては焼失し確認できない。

イ 外部の炎により焼損したBを展開した状況（写真㉖）

銅箔においてはほぼ原形が見分できるが、アルミ箔においては焼失している。

(6) 実験結果から発見した共通点及び差異

リチウムイオン二次電池を高エネルギー状態で内部から出火させた場合には、銅箔は非常にもろく所々破損し、穴が空くなどの焼失が確認できる。

銅箔の焼失について考察すると燃焼時の表面温度については700℃を超える程度であるが、銅箔の焼失から内部の温度については銅の熔融温度である1083℃以上の温度上昇があると考えられ、この1000℃を超える熱により銅箔が部分的に焼失したと考えられる。なお、アルミ箔はこの熱により焼失してしまう。

一般的に過充電により発火する過程は

- ① 過充電時にリチウムがマイナス電極に析出する。
- ② リチウムが析出し続け、セパレーターの隙間を埋めるように成長する。
- ③ 成長したリチウムがプラス電極に到達すると、電池の内部で短絡する。
- ④ 内部短絡により大電流が流れ、発熱し熱暴走する。

以上から内部短絡による熱暴走のため銅箔の焼失があったと考えられる。また、実験5のように高エネルギー状態で外部からの煽りにより焼損した場合は内部短絡による熱暴走は起きず、銅箔を焼失させるような温度とはならず、残存すると考える。しかし、アルミ箔においては焼失している。一方、低エネルギー状態で外部か

らの炎により焼損させた場合、内部短絡は起きないため高温とはならず、グラフ2のように表面温度が約750℃であるため銅箔に穴や欠けは見分されない。しかし、アルミの熔融温度が660℃であるためアルミ箔は穴や欠けがあり、原形を留めているものやもろく崩れるものが確認できる。

以上からリチウムイオン二次電池のエネルギー状態による実験結果の共通点及び差異をまとめた。

ア 高エネルギー状態時に内部から出火した場合は、銅箔の大部分又は部分焼失が確認でき、アルミ箔はほぼ焼失。

イ 高エネルギー状態時に外部からの煽りにより出火した場合は、銅箔は影響を受けず、アルミ箔はほぼ焼失。

ウ 低エネルギー状態時に外部からの煽りにより出火させた場合、銅箔は影響を受けず、アルミ箔においては焼失箇所が部分的に見られるのみ。

エ セパレーターにおいてはエネルギー状態にかかわらず、すべて焼失。

以上ア～エの共通点及び差異を実験から発見する。

6 リチウムイオン二次電池が起因する火災について

(1) 火災の概要

15階建共同住宅の9階1室のベランダにおいて、ソーラー発電システム1台、木製柵焼損及びベランダを若干焼損したもの。(写真⑳)。ソーラー発電システムはベランダの柵上に設置された木製柵に置かれ、プレーヤーの電源として使用され、出火時はプレーヤーの電源は切れており、ソーラー発電システム側の出力の電源もOFFになっている。消防隊到着時には無人である。

ソーラー発電システムは外部に持ち運び可能なケース型でリチウムイオン二次電池を内蔵しており、ケースを開いた内側が両面太陽光パネルになっている。

(2) 製品鑑識の結果について

太陽光パネル部分に焼損はなく原形を留めており、同型品と比べるとリチウムイオン二次電池付近のケースに焼失が見られ、その下方にある木製柵に焼損、焼失が見られた。内部の配線に短絡痕等はなく、基板は原形を留めている。焼損したリチウムイオン二次電池は内部に焼失箇所が見られ、銅箔が粉々になっているものが見分できる。(写真⑳)。またアルミ箔においては完全に焼失している。

本事案は、内部の銅箔が大部分焼失し、アルミ箔においてはほぼ焼失しているのが見分できる。これは実験により発見した、5(6)ア「高エネルギー状態時に内部から出火した場合は、銅箔の大部分又は部分焼失が確認でき、アルミ箔はほぼ焼失。」とあるように内部からの出火が考えられる。また、内部出火の場合はリチウムイオン二次電池の燃焼温度が銅箔を焼失させるような高温、およそ1000℃以上となることが考えられるため、下方にある木製柵に焼け込みが見分できる(写真㉑)。

以上から、我々が実施したリチウムイオン二次電池の燃焼実験の結果と実況見分が一致しており、リチウムイオン二次電池からの出火であると判定するに至る。

(3) まとめ

これら一連の流れは、その後大阪市内で発生したノートパソコン及び電動アシスト付自転車に搭載されていたリチウムイオン二次電池からの出火事案に対しても大いに役立ち、正確に出火原因を判定することが出来た。

7 おわりに

大阪市内で発生した火災事案から製品鑑識を行い、燃焼実験を行った結果、リチウムイオン二次電池が高エネルギー状態で内部から出火した場合には銅箔は非常にもろく、所々破損し、穴が開くなどの焼損があり、アルミ箔は、ほぼすべて焼失し原形を留めなかった。併せて高エネルギー状態での煽りから出火させた場合には銅箔は残

存していた。

一方、低エネルギー状態で外部からの炎に煽られて焼損した場合、アルミ箔は部分焼失やもろく崩れるものが見られるが、銅箔に穴が開く、焼失する等の影響をほぼ受けず、残存しているという共通点及び差異を発見した。これらの結果に基づいて、その後の大阪市で発生したリチウムイオン二次電池から出火した火災に対して、焼損したリチウムイオン二次電池を見分し原因を特定することが出来た。

特に、燃焼実験を繰り返す中でリチウムイオン二次電池を人為的に内部から出火させ、燃焼や焼損状況を確認できたのは大きな成果である。しかし低エネルギー状態つまり、充電不足や過放電による内部からの出火は再現できなかったが、それによる火災はゼロとは言えない。今後はこの低エネルギー状態の出火構造や燃焼状況の研究を続け出火原因の特定に繋げて行く必要がある。

最後にリチウムイオン二次電池に替わる電池は未だ開発されていない。今後も長期にわたってリチウムイオン二次電池が普及し、その用途も益々拡大し、これに伴い電池の性能向上、特に小型化、薄型化、高容量化、安全性向上、などの研究が今後も進んで行くと思われる。また、ニッカド・ニッケル水素電池が主流であった、電動アシスト自転車、電動バイク、さらにハイブリッド自動車等もリチウムイオン二次電池に置き換えられつつある。

今回の論文が火災現場における出火原因を判定する上での参考となり、正確に出火原因を判定することで、製造メーカーへ安全対策を求めることや、リチウムイオン二次電池の出火構造や燃焼状況を職員が理解し、市民に啓発することで火災予防につなげることが出来れば幸いである。

写真及びグラフ



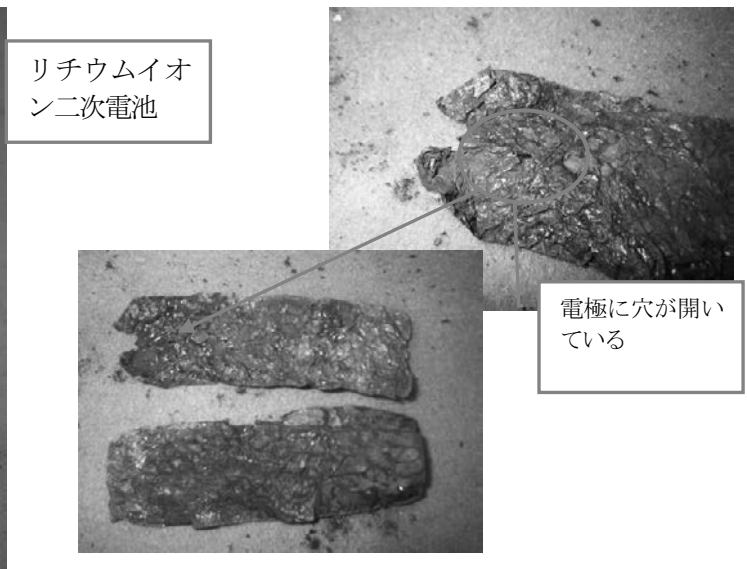
(写真①)



(写真②)



(写真③)



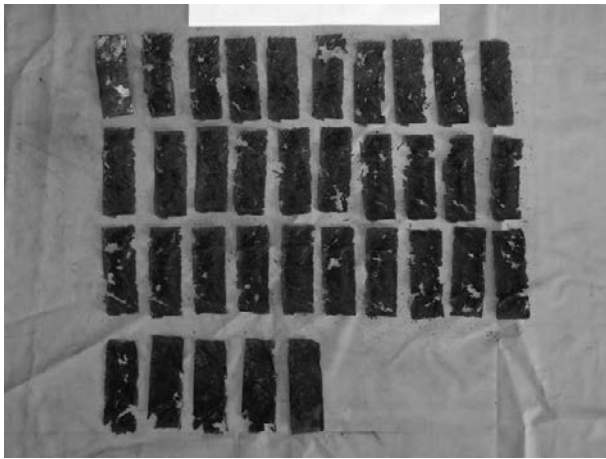
(写真④)



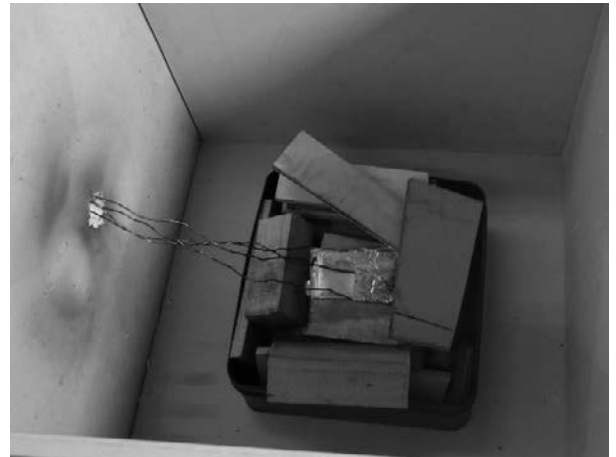
(写真⑤)



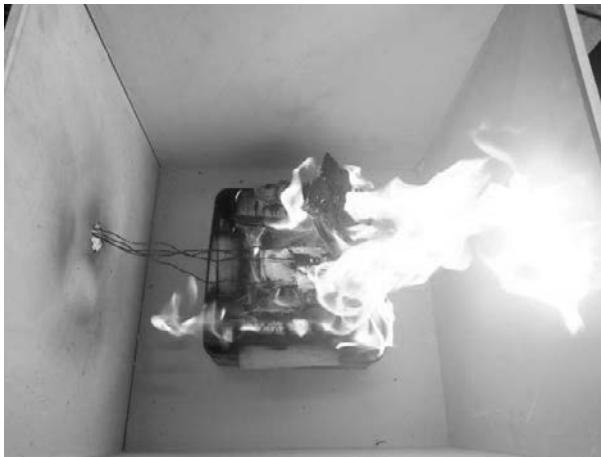
(写真⑥)



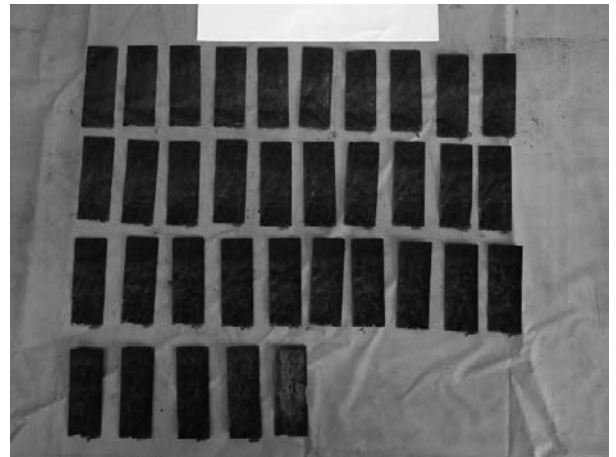
(写真⑦)



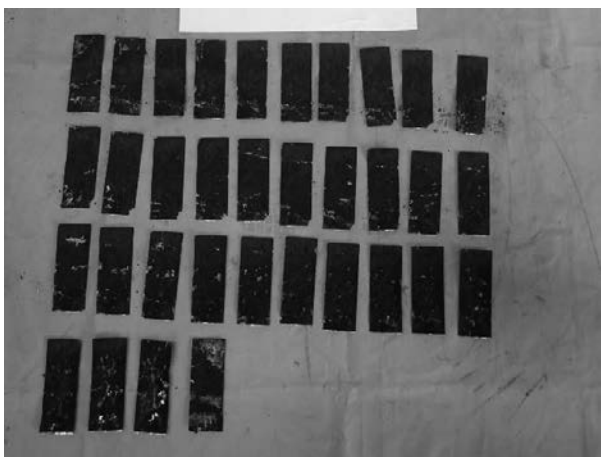
(写真⑧)



(写真⑨)



(写真⑩)



(写真⑪)

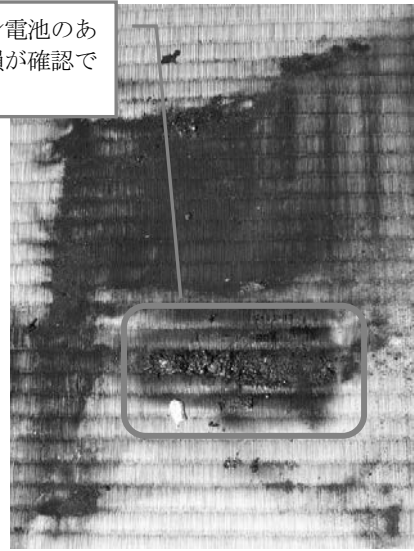


(写真⑫)



(写真13)

リチウムイオン電池のあった場所に焼損が確認できる。



(写真14)



(写真15)



(写真16)



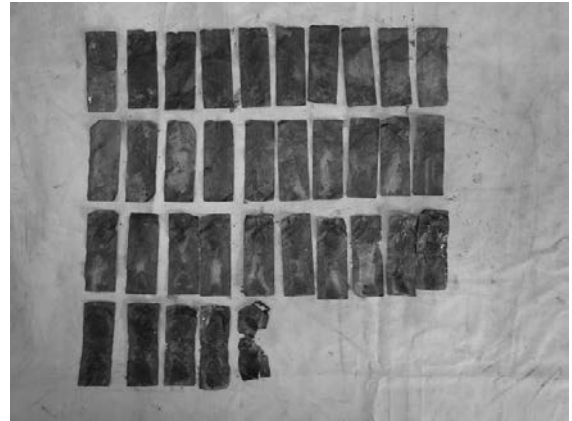
(写真17)



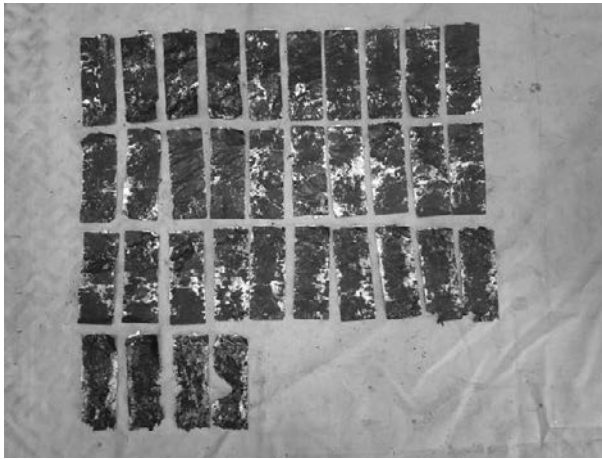
(写真18)



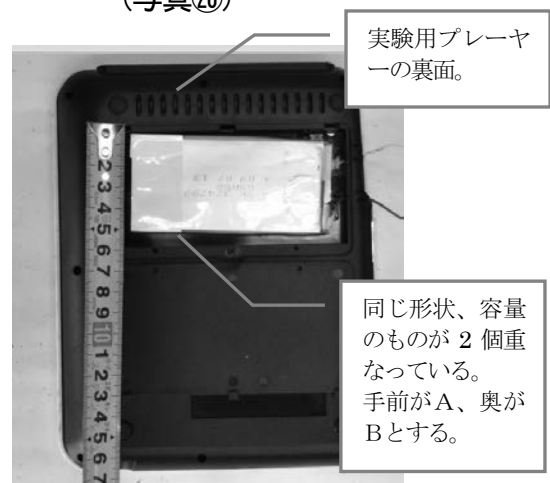
(写真19)



(写真20)



(写真21)



(写真22)



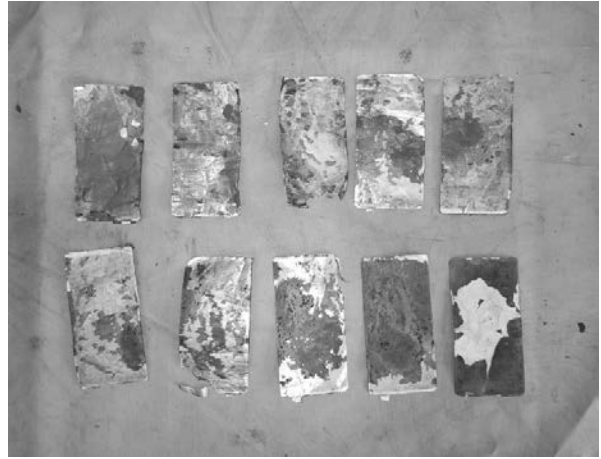
(写真23)



(写真24)



(写真25)



(写真26)



(写真27)

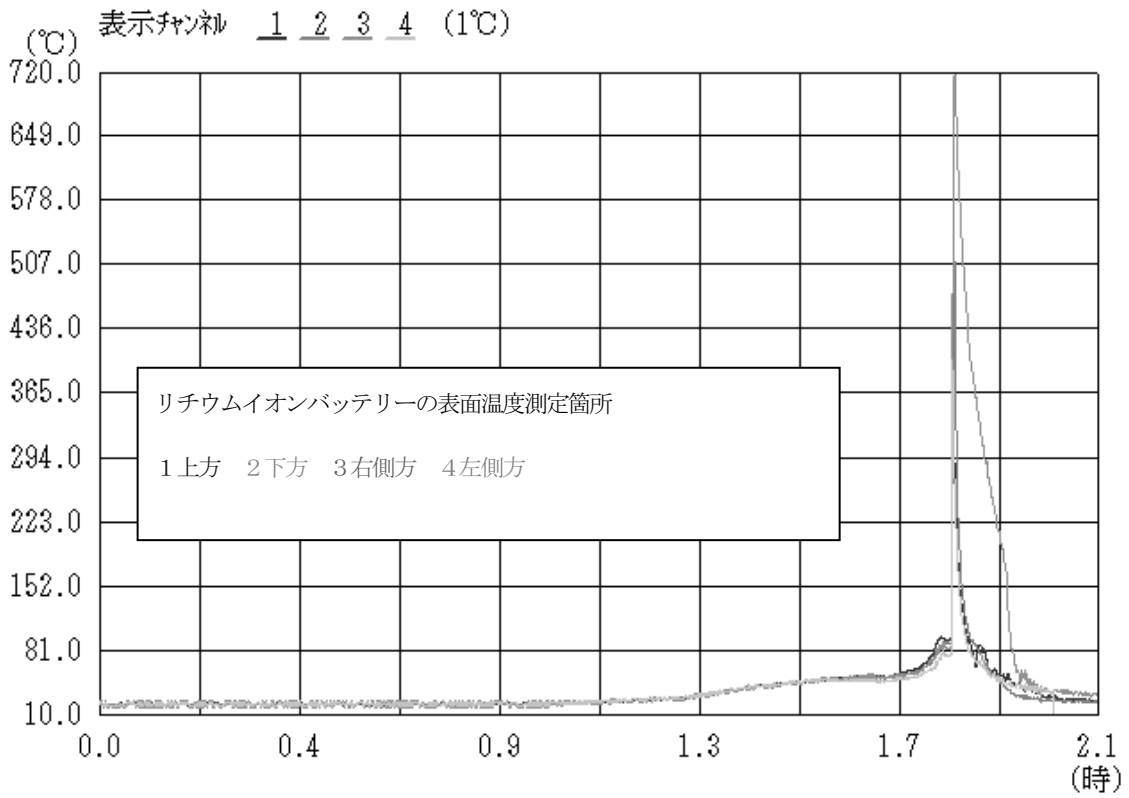


(写真28)



(写真29)

グラフ1 (実験1のリチウムイオンバッテリーの表面温度変化)



グラフ2 (実験2のリチウムイオンバッテリーの表面温度変化)

