

Application News

No. T151

熱分析
Thermal Analysis

電池材料の熱特性評価

Investigation of Thermal Property of Components of Li-ion Rechargeable Battery

はじめに

Introduction

Liイオン電池は携帯電話やノートパソコン等の家電機器用途に広く利用されています。これに加えて輸送分野においても航空機、ハイブリッド車 (HV) や電気自動車 (EV) 搭載用等、著しい需要の増加が予想されており、そのためには一層の高出力化、高効率化、さらに寿命の長さ、安全性の高さが要求されています。Liイオン電池は正極、負極、電解液、セパレータなどの部材から構成されますが、高性能化のためには、各部材毎にあるいは電池全体として機器分析による詳細な特性の評価、解析が必要となります。今回は熱分析を用いた熱特性評価の例をご紹介します。

A. Naganishi

電極材の熱安定性の評価

Investigation of Thermal stability of Materials of Electrode

Liイオン電池は過充電などにより、場合によって異常発熱を生じ、発火などのトラブルの恐れがあります。電池の安全性の検討のため各部材の加熱時の挙動の評価が必要です。Fig. 1 上の曲線は充電後の電池より得られた正極活物質 (LiCoO₄) と電解液を DSC (示差走査熱量計) で測定した結果です。充電により活物質が不安定になり 200 °C 付近より分解による大きな発熱ピークが観察されます。このピークがより小さく、また温度が高い方が熱的に安定で安全ということになり、電極材料の化合物の選択、配合の際の重要な情報となります。

下の曲線は未充電の正極活物質と電解液を測定した結果です。未充電の活物質は安定なため大きな発熱は観察されません。

電極材の水分率測定

Determination of Moisture in Materials of Electrode

Liイオン電池は水分を嫌うため、製造段階で部材の水分率の管理が必要です。ここでは TGA (熱重量測定装置) を用いて、電極活物質の黒鉛と LiFePO₄ の水分率を求めた例をご紹介します。

グラフの横軸が温度、縦軸が重量減少率を示します。試料を加熱、200 °C までの重量減少を求めたところ、黒鉛では 0.033 % という微量な変化が測定されました。通常の TGA では試料量は多くても数十 mg 程度ですが、グラムオーダーの試料を用いることが出来るマクロ型 TGA を使用することにより微量な変化が検出されました。

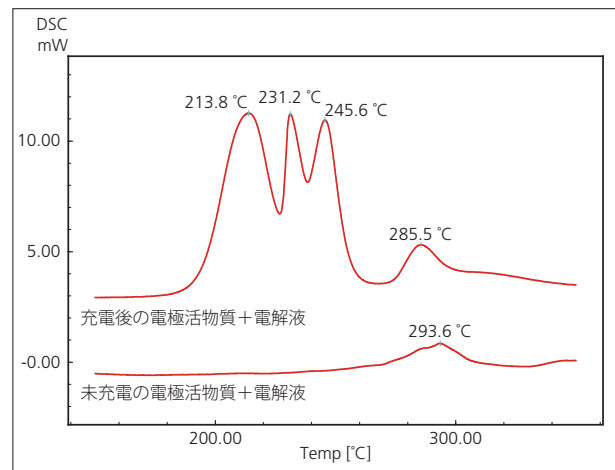


Fig. 1 電極活物質の DSC 測定
DSC Measurement of Materials of Electrode

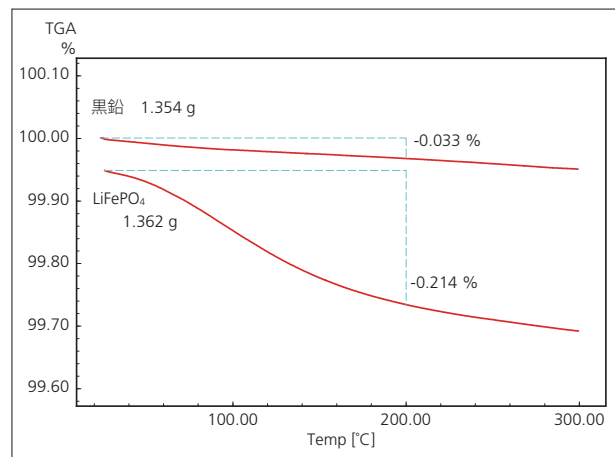


Fig. 2 電極活物質の TGA 測定
TGA Measurement of Materials of Electrode

■セパレータの熱特性

Thermal Property of Separator

セパレータは正極と負極の短絡防止に加えて、Li イオンを通す役目を担っており、電池の性能、安全性の上で重要な部材です。Fig. 3 は3種のセパレータのDSC測定を実施した結果です。

それぞれの試料で100～150℃にかけてポリエチレンの融解と考えられる吸熱ピークが測定されました。融解のピーク温度は試料①<②<③の順で高くなっています。

セパレータは融解温度付近で収縮すると考えられ、電池が異常発熱した際、高温で収縮するほうがより安全と予想されます。試料②では160℃付近にわずかな吸熱ピークが観察され、微量量のポリプロピレンの含有が推定されました。

Fig. 4 は加熱による寸法変化をTMA(熱機械分析)で測定した結果です。TMAではフィルムに微小な引っ張り方向の負荷をあたえながらその伸びまたは収縮を測定します。試料はDSCで測定した①、②と同じものを対象とし、それぞれMD(長手方向)、TD(幅方向)の2方向で測定しました。

試料①と②を比較するとDSCの結果に対応してMD、TDとも試料②の方が高温で収縮が見られます。また試料①、②とも収縮量はMDよりTDの方が小さく、TDの比較では②より①の収縮量が小さいことがわかります。異常発熱時の短絡防止という安全性の面で考えると収縮温度が低い点では試料①の方が不利ですが、TD方向の収縮量が小さい点では逆に有利と予想されます。

Fig. 5 は収縮時の応力をTMAで測定した結果を示しました。加熱に伴って収縮応力が増大、130℃前後で極大となり、以後減少しています。

図よりMDとTDでは、MDの方が収縮応力が大きいことがわかります。Fig. 4で試料①と②のMD方向で収縮時の寸法変化にはあまり差は見られませんでした、収縮応力では顕著な差が見られました。

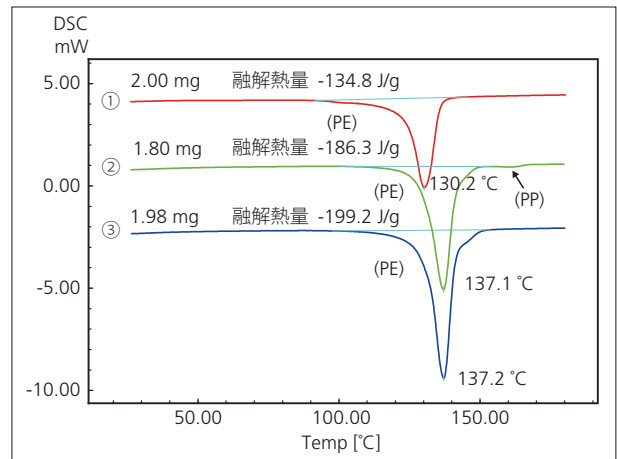


Fig. 3 セパレータのDSC測定
DSC Measurement of Separator

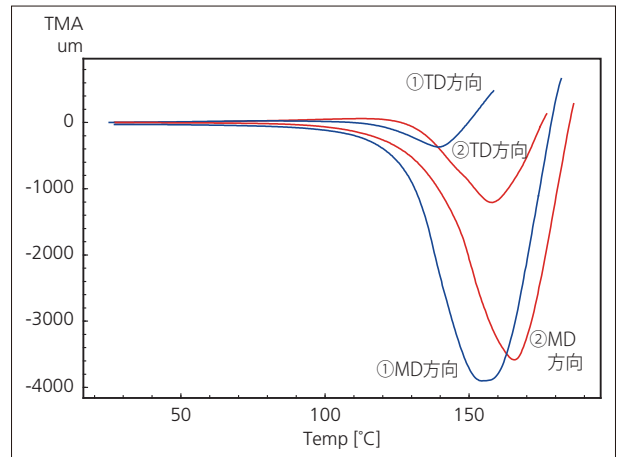


Fig. 4 セパレータのTMA測定
TMA Measurement of Separator

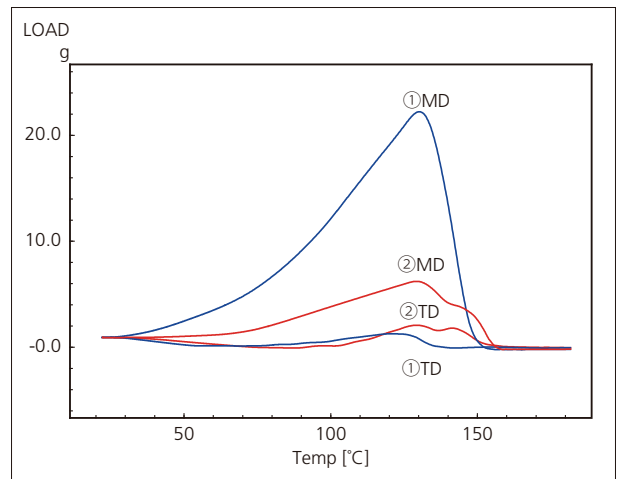


Fig. 5 セパレータのTMA測定(収縮応力)
TMA Measurement (Shrink Stress) of Separator