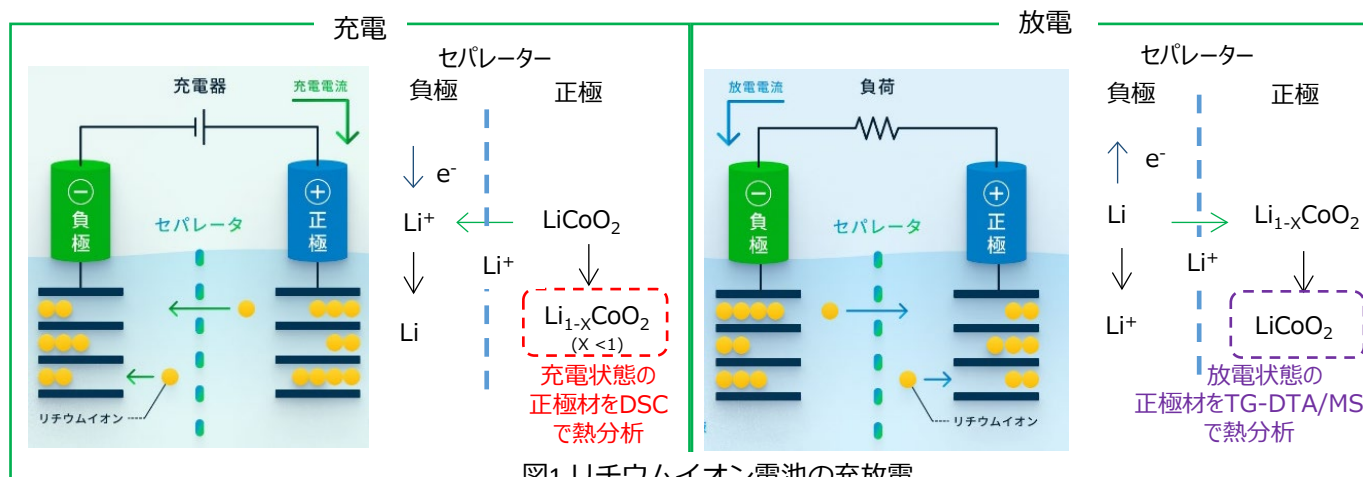


リチウムイオン電池の熱安定性評価(熱分析の適用)

1. 概要

リチウムイオン電池の正極材では、充電・放電中の化学反応による発熱/吸熱で温度が変化し、電池の熱安定性も変化します。一般的に、初期状態でのこの熱安定性は良好ですが、劣化が進むと充電/放電状態で共に熱安定性が悪くなります。

正極材の劣化度を直接検出する熱分析手法としてDSC(示差走査熱量計)が使われます。また、TG-DTA/MS(熱重量-示差熱/質量分析計)を用いると、熱反応時の重量変化を確認するだけでなく、同時に発生する微量ガスの成分分析も可能となります。これら複数の分析を併用する事で、リチウムイオン電池の熱安定性と現象を把握する事ができます。



2. リチウムイオン電池・正極材の熱重量-示差熱/発生ガス分析 (TG-DTA/MS)

●80℃で長期間充電状態を保持したリチウムイオン電池の劣化挙動評価

2.1 目的と実験方法

リチウムイオン電池を車内等の生活環境中の高温を模擬した環境（80℃×2週間）へ暴露をし、劣化挙動評価を目的に、熱重量-示差熱/質量分析(TG-DTA/MS)および発生ガス分析を行いました。

2.2 電池セル組み立て

名称	説明	備考（形状情報等）
正極	LiCoO ₂	Φ15-16mm, 2cm ² 極板容量; 約3mAh
セパレータ	P P	Φ19mmに打ち抜き
負極	金属Li (DSC) グラファイト(TG-DTA/MS)	Φ16mm(購入姿まま)
電解液	LiPF ₆ -EC:EMC	注液量：0.8ml

2.3 TG-DTA/MS測定前の電池セル調整

- 1) 4.2Vに到達後4.2V一定で2時間保持 → 2) 80℃で2週間保持した後、放電 → 3) グローブボックス内処理 → 4) 正極材取り出し、アセトンでリンス後風乾 → 5) 試料容器へ入れ、アルミパウチ袋に封入



リチウムイオン電池の熱安定性評価(熱分析の適用)

2.4 測定結果

図4に、80℃保持の負荷あり／負荷無し 正極材についてのTG曲線を示します。

図5に、同試料についての発生ガス分析の測定結果を示します（データはm/z32のマスペクトルを掲載）。

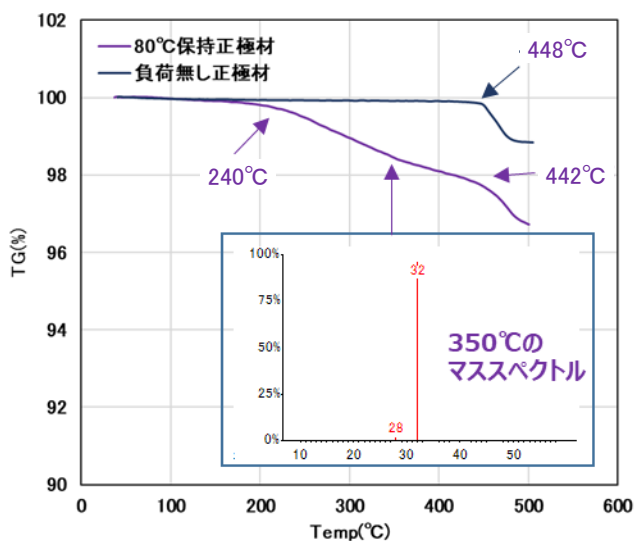


図4 TG曲線

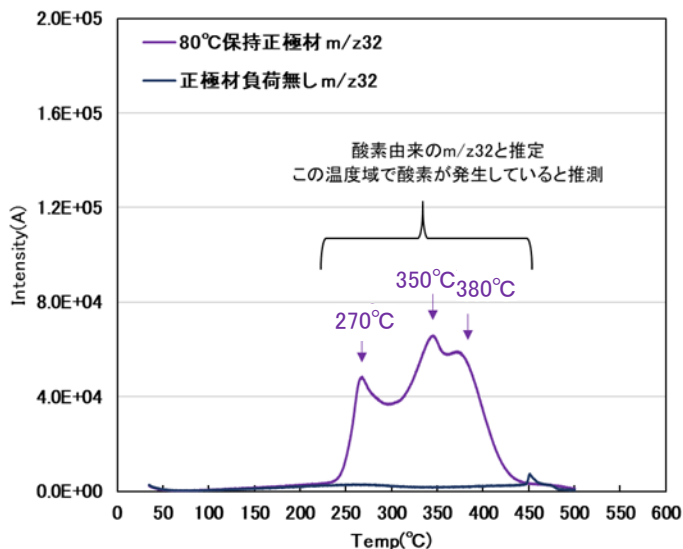
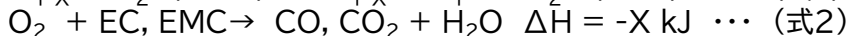


図5 m/z32のマスキロマトグラム

◆測定データについて

- ・無処理の正極材は450℃付近まで安定であるが、80℃ ×2週間暴露された正極材は放電状態に関わらず、240℃付近から重量が減少しはじめ、同時に酸素ガスが発生(図5の質量数32のマスキロマトグラム参照)。
- ・充電状態で高温環境に晒された電池は放電後も不安定な状態に変化している。

発熱挙動においては、下式1,2に示す化学反応が推定されます。



このように発熱有無により、正極材の劣化程度が判断することができます。

3.まとめ

リチウムイオン電池の容量低下や、安全性の低下は様々な要因で引き起こされる事が判ってきています。

熱分析はリチウムイオン電池の熱安定性を評価するのに有効な方法ですが、複数の分析を実施する事でより詳細な調査をする事が可能です。

本紙面は、熱分析と発生ガス同時分析の併用例を記載しましたが、それ以外に物理分析、化学分析を併用する事で不具合原因調査、開発支援に最適なソリューションをご提供する事ができます。

