

Application News

No. T151

热分析
Thermal Analysis

电池材料的热特性评价分析

Investigation of Thermal Properties of Lithium-Ion Battery Components

■ 前言

Introduction

锂离子电池被广泛应用于手机以及笔记本电脑等家用电器中。今后，作为交通工具的飞机、混合动力车（HV）以及电动车（EV）等对锂离子电池的需求也将显著增加，为此，锂离子电池需要具备更高的功率、效率，以及更长的使用寿命、更高的安全性。

锂离子电池由阳极、阴极、电解液、分离器等部分组成，为提高性能，需要使用仪器对每个组成部分以及整个电池进行详细的特性评价和解析。本文向您介绍使用热分析法对锂离子电池进行热特性评价的示例。

■ 电极材料的热稳定性评价

Investigation of Thermal Stability of Electrode Materials

如果锂离子电池过度充电，可能会异常发热，从而导致着火。为此，评价电池的安全性能时，需评价电池各部分在加热时的反应。图 1 中上方的曲线是使用 DSC（差扫描量热仪）对充电后的电池中的阳极活性物质（ LiCoO_4 ）和电解液进行测定得到的结果。由图可知，由于充电活性物质变得不稳定，在 200 °C 附近检测到因分解而产生的巨大发热峰。该峰越小且温度越高的地方，热稳定性就越高越安全，这是选择电极材料化合物以及制备时的重要参考信息。

下方的曲线是对未充电电池中的阳极活性物质和电解液进行测定的结果。由此可知，活性物质很稳定，并未发生大的发热现象。

■ 电极材料中水分含量的测定

Measurement of Moisture Content in Electrode Materials

由于水分对锂离子电池质量影响极大，在生产阶段对材料中水分含量的管理极为重要。在此我们为大家介绍使用 TGA（热重量测量仪）来计算电极活性物质的石墨和 LiFePO_4 水分含量的示例。

图 2 的横坐标为温度，纵坐标为重量减少率。对样品进行加热，并计算了加热至 200 °C 时重量的减少程度。由图可知，石墨的重量减少为 0.033 %，仅有微量变化。通常 TGA 仪器测定的样品量多数十毫克左右，使用可以指定样品克数的微型 TGA，可以检测到样品更微小的变化。

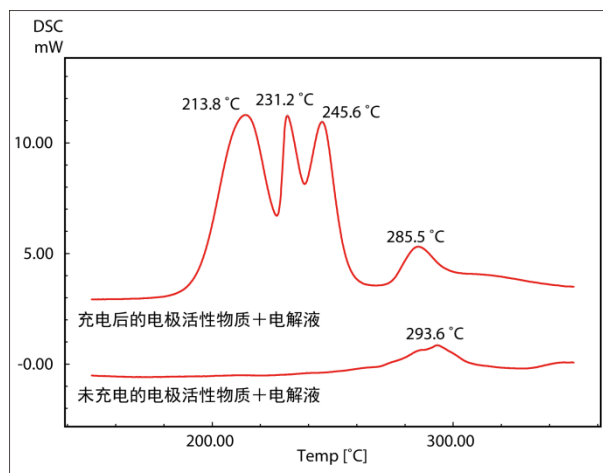


图 1 电极活性物质的 DSC 测定
Differential Scanning Calorimetry (DSC) Measurements of Electrode Active Material and Electrolyte

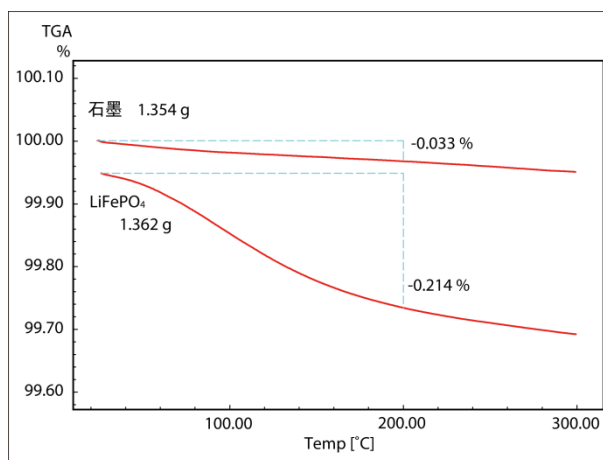


图 2 电极活性物质的 TGA 测定
TGA of Electrode Active Materials

■ 分离器的热特性

Thermal Properties of Separator

分离器不仅具有防止阳极和阴极短路的功能，还可以传输锂离子，是确保电池性能和安全的重要组成部分。图3为对3种分离器进行DSC测定的结果。

对各个样品加热至100~150℃后，检测到聚乙烯熔化的吸热峰。熔化的峰温度按照样品①<②<③的顺序逐渐变高。

由此可知，分离器在熔化温度附近开始收缩，说明当电池异常发热时，在高温状态下发生收缩更为安全。在160℃附近检测到样品②的吸热峰，可推断其中含有微量的聚丙烯。

图4为通过TMA（热机械分析）测定加热后样品尺寸变化的结果。对薄膜沿拉力方向一边施加微小载荷，一边测量其伸长或收缩量。分别在MD（纵向）和TD（横向）2个方向，对与DSC测试目标①、②相同的物质进行了测定。

比较样品①和②时，发现与DSC的结果相对应，MD（纵向）和TD（横向）的结果均显示样品②在高温时具有收缩倾向。另外，样品①和②都显示出TD（横向）的收缩量小于MD（纵向）。在横向收缩中，样品①的收缩量比样品②要小。从防止异常发热时发生短路这一安全角度考虑，样品①的收缩温度较低不占优势，但其TD（横向）收缩量较小，这一点又比较有利。

图5为TMA测定得到的收缩应力。由图可知，随着加热温度升高，收缩应力也增大，在130℃前后达到最大应力后开始减少。

还由图可知，MD（纵向）的收缩应力大于TD（横向）。由图4可知，在MD方向未观察到样品①和②明显有明显的收缩变化，而收缩应力则存在显著的不同。

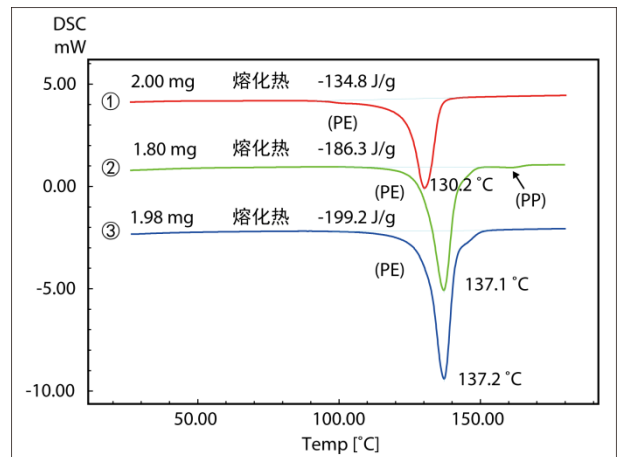


图3 分离器的DSC测定
DSC Measurement of Separators

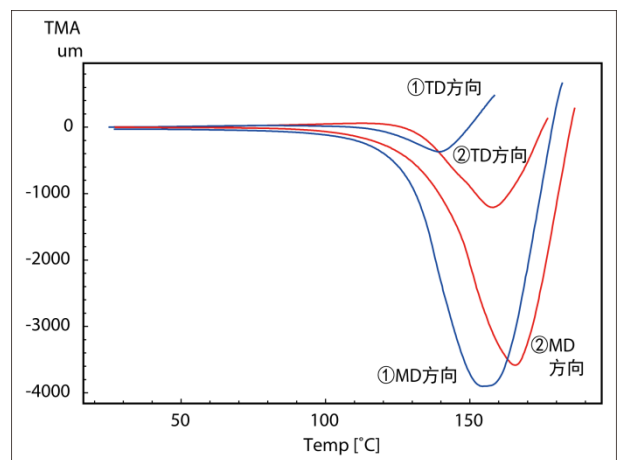


图4 分离器的TMA测定
TMA of Separators

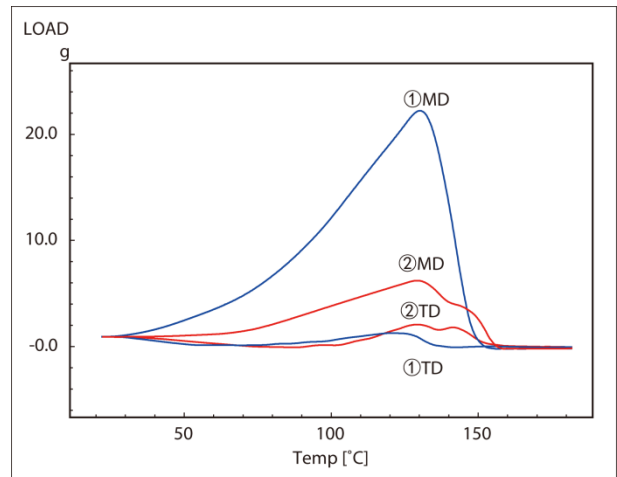


图5 分离器的TMA测定（热收缩应力）
TMA of Separators (Shrink Stress)