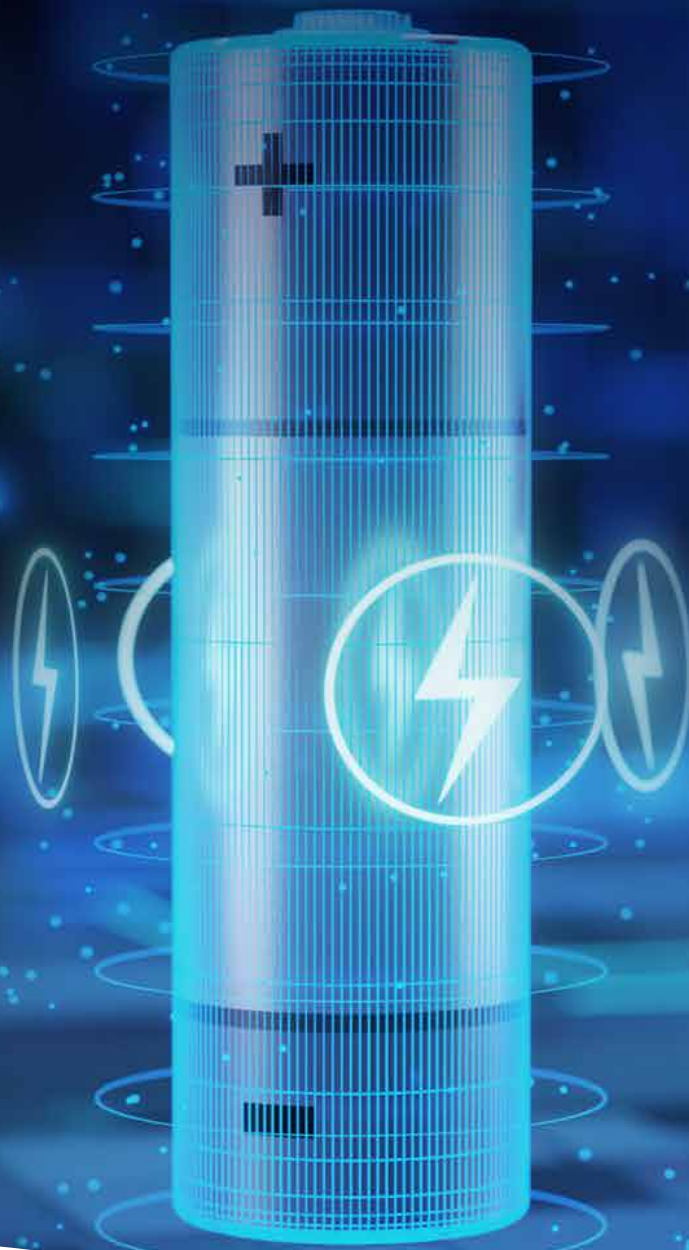


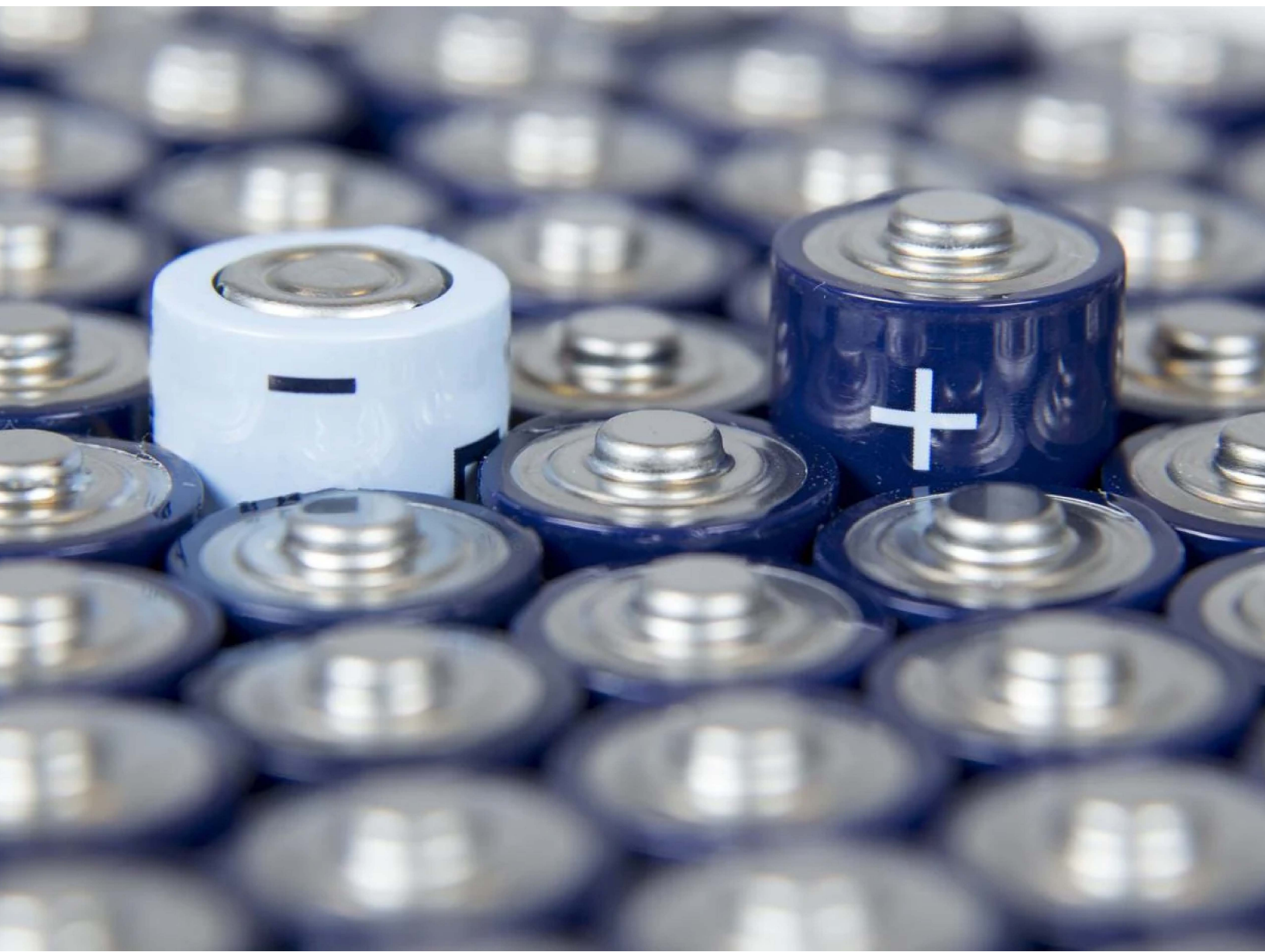
Випробування акумуляторних батарей та визначення характеристик матеріалів

Посібник з вибору аналітичних рішень



Зміст

Акумулятор в зборі	5
Матеріали акумуляторів	6
• Електроди	6
• В'язучі речовини та добавки	8
• Сепаратори	11
• Електроліти	13
Матеріали блоків батарейних модулів	15
Пам'ятка по методиках	17



Розкриття повного потенціалу акумуляторних батарей

Передові аналітичні рішення для розробки батарей наступного покоління

Перегони за наступне покоління технологій електричних акумуляторних батарей тривають повним ходом. Всього за кілька десятиліть перезаряджувані батареї вийшли далеко за межі побутової електроніки і нині стали основою для екологічно чистого транспорту та систем зберігання відновлюваної енергії. Значний прогрес у підвищенні ефективності, вихідної потужності та безпеки зробив батареї, в першу чергу, літій-іонні, придатними до таких складних застосувань.

У даний час перед розробниками батарей стоїть завдання оптимізувати їхню конструкцію як для поточних, так і для нових застосувань. Окрім створення безпечніших дешевих легкових електромобілів, необхідно досягнути ще більш високої густини енергії батарей для їх використання у вантажних автомобілях й автобусах. Аналогічно, батареї з більшою ємністю та меншою вартістю будуть більш привабливими для накопичення енергії в електромережах. І, перш за все, розробники батарей повинні задовольнити попит на екологічно чисті доступні джерела матеріалів в умовах дефіциту літію та кобальту.

Межі для інновацій в галузі батарей широкі, але й виклики серйозні. Успіх буде визначатися незначними покращеннями щодо енергоємності, вихідної потужності, терміну служби, безпеки та вартості – все це вимагає найкращої оптимізації матеріалів батарей та електрохімічних реакцій, що відбуваються в них. Провідні світові лабораторії покладаються на обладнання TA Instruments в питаннях аналізу характеристик і випробування своїх батарей.

Використання правильних методів та приладів дає Вам перевагу на шляху ефективного розвитку технології батарей з перевіреною якістю та експлуатаційними характеристиками. Від науково-дослідних робіт і вибору матеріалів до виробництва та контролю якості – рішення TA Instruments забезпечують інновації на всіх етапах створення батарей. Цей посібник пояснює наші всебічні пропозиції для аналізу батарей за компонентами, щоб Ви могли знайти правильну методику для вдосконалення своїх розробок.



Застосування в технології акумуляторів

Матеріали акумуляторів

Електроди

Виробництво катодів

- В'язкість суспензії та характеристики покриття
- Структура суспензії та електропровідна сітка

В'язучі речовини та добавки

- QC вхідних матеріалів
- Перевірка матеріалів
- Деградація
- Температура плавлення

Катодні матеріали

- Висока термостійкість
- Процес спікання

Виробництво анодів

- В'язкість суспензії та ефективність покриття
- Структура суспензії та електропровідна сітка

В'язучі речовини та добавки

- QC вхідних матеріалів
- Перевірка матеріалів
- Деградація
- Температура плавлення

Сепаратори

- QC вхідних матеріалів
- Перевірка матеріалів
- Деградація
- Визначення складу
- Вміст неорганічного покриття
- Температура плавлення

Механічна цілісність

- Тепловий розгін
- Динамічний модуль
- Повзучість

Електроліти на основі розчинників

- QC вхідних матеріалів
- Перевірка матеріалів
- Деградація
- Визначення складу
- Температура плавлення
- Температура склування

Гель-полімерний електроліт

- В'язкопружність
- Гель-точка

Матеріали блоків модулів

Теплопровідний клей

- Деградація
- Отвердіння
- Температура склування

Теплопровідний клей

- Теплопровідність

Клей

- Отвердіння
- В'язкопружність

Оболонка

- Деградація
- Вміст композитів
- Температура плавлення
- Температура склування

Матеріали оболонки/пакування

- Динамічний модуль
- Склеювання

Акумулятор в зборі

Акумулятор в зборі

- Розрядження
- Теплоємність
- Паразитні реакції
- Аналіз розкладання
- Формування на аноді шару металевого літію
- Формування SEI

Реометр

ТГА та ДСК

ТМА/ДМА

СДТ (ДСК+ТГА)

Теплопровідність

TAM

Акумулятор в зборі

Випробування акумуляторів – важливий крок на шляху оптимізації в них хімічних процесів та оцінки змін – передусе проєктуванню систем більш крупного формату. Дослідникам необхідно визначати ефективність акумуляторів, а також оцінювати їхню деградацію під час циклування – багаторазового повторювання циклів заряджання/розряджання. Поєднання з циклером або потенціостатом дозволяє отримувати важливі дані для прогнозування терміну служби акумуляторів, ранжування їх за характеристиками та оцінки терморегуляції.

Численні відомі лабораторії, що розробляють батареї, зокрема Jeff Dahn Group і 3M, [опублікували результати досліджень](#), присвячених випробуванню акумуляторів в зборі, де використовувались ізотермічні мікрокалориметри TA Instruments в парі з акумуляторними циклерами. З прицілом на таке застосування було розроблено новий прилад [Battery Cyclor Microcalorimeter Solution](#). Він поєднує передовий мікрокалориметр TA Instruments [TAM IV](#), який забезпечує аналіз термічних характеристик зразків, та потенціостат BioLogic VSP-300 (пристрій дослідницького класу для електрохімічного аналізу), який вимірює електричні характеристики матеріалів. Створений прилад являє собою гнучку та інтуїтивно зрозумілу систему, здатну в режимі реального часу, від початку і до кінця в умовах реальної експлуатації (*in-operando*) аналізувати термодинамічні та електрохімічні характеристики акумуляторів у відповідності до попередньо запрограмованих методів.



Метод	Опис
Терморегуляція (CCCV) ⁽¹⁾	Проводиться вимірювання теплового потоку при циклуванні. Результати, в першу чергу, використовуються для вирішення задач терморегуляції. Цей метод дозволяє запрограмувати різні профілі заряджання (різні швидкості заряджання/розряджання), використовуючи параметри CCCV.
Зміни ентропії	Цей метод виконує спочатку повільний цикл (C/20) ⁽²⁾ , а потім дуже повільний цикл (C/100) з метою досягнення максимальної роздільної здатності при спостереженні процесів, пов'язаних зі структурними та фазовими змінами, які відбуваються під час входження/виходження літію в/з електродів (літіювання / делітіювання).
Реакція при першому циклі (утворення SEI) ⁽³⁾	Метод розроблений для вивчення реакцій утворення SEI. Спочатку через акумулятор пропускається невеликий зарядний струм в діапазоні низьких напруг, де утворюється SEI (зазвичай нижче 3,0 В), після чого пропускається більший зарядний струм, поки не буде досягнуто стандартної верхньої межі напруги (зазвичай 4,2 В).
Паразитні ефекти при повному циклі	Метод вимірювання паразитної потужності ⁽⁴⁾ у всьому діапазоні напруг.
Паразитні ефекти при обмеженому циклі	Метод вимірювання паразитної потужності у вузькому діапазоні напруги. Це більш швидкий метод, якщо зоною інтересу є лише один (або більше) вузький інтервал напруги.
Саморозрядження	Експеримент з вимірювання швидкості саморозрядження. Він поєднує традиційну методику (моніторинг напруги розімкненого кола в залежності від часу, з подальшим розрядженням акумулятора для вимірювання залишкової ємності) і термічний метод, що визначає загальну кількість теплоти, виділеної за час, протягом якого коло було розімкнене.
Користувацький	Користувач самостійно програмує експеримент шляхом вибору дій, часових інтервалів очікування та маркерів подій в меню послідовності виконання.

(1) CCCV – Constant Current Constant Voltage, режим "постійний струм – постійна напруга".

(2) C (або C-rate) – позначає швидкість, з якою акумулятор заряджається або розряджається відносно своєї максимальної ємності, тобто швидкість процесів літіювання та делітіювання.

(3) SEI – Solid-Electrolyte Interface, інтерфейс "тверде тіло – електроліт", який утворюється на поверхні анода внаслідок розкладання електроліту при первинному зарядженні. При експлуатації акумулятора SEI захищає електроліт від подальшого розкладання, але дозволяє іонам літію вільно переміщуватися в анод та з нього.

(4) "Паразитними" вважаються будь-які незворотні побічні реакції, які сприяють деградації акумулятора. Під терміном "паразитна потужність" розуміють тепловий внесок паразитних реакцій.

Додаткова інформація щодо циклічного випробування акумуляторів

Примітки щодо застосування:

Визначення паразитної потужності в літій-іонних акумуляторних батареях за допомогою Battery Cyclor Microcalorimeter Solution : MC169.

Огляд використання ізотермічної мікрокалориметрії для досліджень, розробок та контролю якості акумуляторних батарей : MC158.

Матеріали акумуляторів

Електроди

Електроди зв'язують клеми акумулятора з електролітом і забезпечують хімічні реакції заряджання та розряджання. Тому електроди повинні демонструвати хорошу електрохімічну стабільність по відношенню до електроліту, а також утримувати велику кількість іонів без зміни своєї структури. Останніми роками катодні матеріали були в авангарді інновацій в галузі акумуляторних батарей, тоді як анодні матеріали зараз привертають увагу як наступна сфера розвитку.

Виробництво електродів

Всі акумулятори потребують катодного та анодного покриття на струмовому колекторі. У сучасному промисловому виробництві акумуляторів використовується slot-die (щілинно-матрична або слот-матрична) технологія нанесення покриття, яка дозволяє осаджувати електродну суспензію на колектор у вигляді гладкого рівномірного шару. Для прискорення виробництва дослідники вивчають шляхи оптимізації рецептури суспензій та випробовують різні температури висушування.

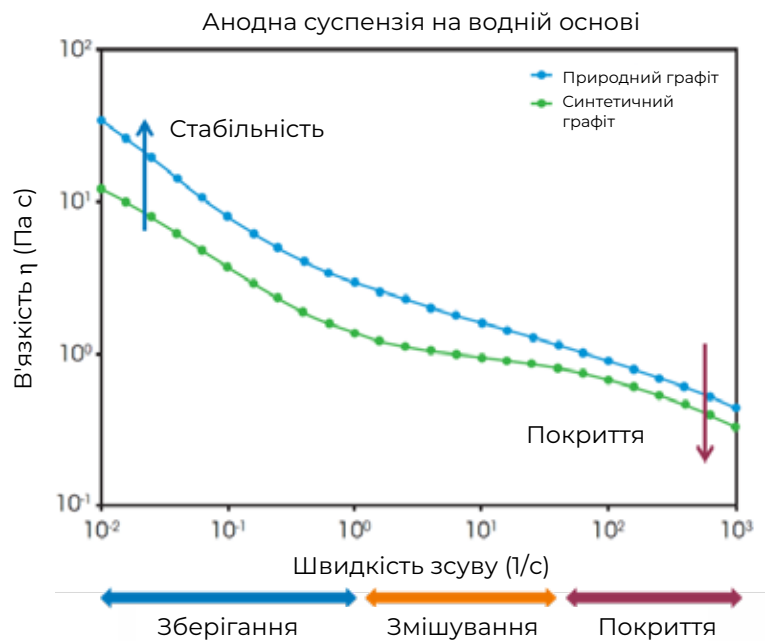
Реологічні вимірювання дозволяють інженерам виготовляти суспензії з оптимальною в'язкістю, які формують однорідні покриття для високоефективних і безпечних акумуляторів. Визначення реологічного профілю допомагає забезпечити рівномірне покриття без дефектів, що дає змогу виробляти стабільні, високоякісних електроди з хорошою повторюваністю від партії до партії та низьким відсотком браку. Розробка нових матеріалів, рецептур або методів виготовлення суспензій вимагає ретельної визначення реологічних характеристик для перевірки якості суспензії.

Використання точних і надійних реометрів дає лабораторіям перевагу, дозволяючи прогнозувати поведінку суспензії перед її нанесенням, що заощаджує цінні ресурси та час. Скринінг сировини або нових рецептур допомагає користувачам своєчасно виявляти неочікувану поведінку та уникати масштабних виробничих проблем. У порівнянні з віскозиметрами, які вимірюють основну в'язкість та плинність, реометри дозволяють додатково проводити випробування при зсуві або напруженні, що надає важливу інформацію про структуру та поведінку суспензії.

Що вимірюється	Методика	Що це означає	Чому це важливо	Прилад TA
В'язкість	Реологічні вимірювання	Стабільність суспензії та особливості її плинності в залежності від швидкості зсуву	Оптимізувати швидкість нанесення покриття та якість електродів	Discovery HR
В'язкопружність	Реологічні вимірювання	Чи поводить себе суспензія як рідина або як гель при різних швидкостях	Оптимізувати швидкість нанесення покриття та якість електродів	Discovery HR
Границя плинності	Реологічні вимірювання	Мінімальне напруження, необхідне для ініціювання плинності	Визначити строк придатності при зберіганні та стійкість до седиментації або розділення на фази	Discovery HR
Час висихання	Термо-гравіметричний аналіз (TGA)	Виміряти час і кінетику висихання покриття	Обрати найбільш економічно вигідний процес висушування	Discovery TGA
Тиксотропність та тиксотропне відновлення	Реологічні вимірювання	Залежне від часу явище зсувного розрідження	Визначити зміни структури суспензії під час нанесення покриття та відновлення структури	Discovery HR
Імпеданс при зсувному плинні	Рео-імпедансі вимірювання	Залежні від зсуву електропровідна сітка та зміна структури	Забезпечити утворення оптимальної електропровідної сітки при релевантних умовах виробництва	Рео-імпедансна спектроскопія на основі Discovery HR

Ідеальна суспензія має низьку в'язкість для оптимального змішування та нанесення покриття (коли швидкість зсуву велика), але достатньо високу в'язкість для гарного вирівнювання при висушуванні та для мінімізації осадження й агломерації частинок при зберіганні (коли швидкість зсуву мала).

Суспензії складаються з твердих частинок активних матеріалів, струмопровідної добавки, полімерної в'язучої речовини та розчинника, тому лабораторії, які розробляють акумулятори, отримують вигоду від використання реометрів, що здатні аналізувати всі матеріали як поокремо, так і разом в складі суспензії. Реометр Discovery HR має унікальну здатність менш ніж за 10 секунд переключатися між вимірюваннями зразків різного типу – твердих, рідких і порошкоподібних – забезпечуючи кращі в галузі результати та інтуїтивно зрозумілу роботу.



Удосконалена
пластина
Пельтьє



Концентричний
циліндр
Пельтьє



Реологічний
аналіз
порошків



Реоімпедансна
спектроскопія



Додаткова інформація щодо реологічного аналізу

Примітки щодо застосування:

Реологічне оцінювання акумуляторних суспензій з різними розмірами та формою частинок графіту : RH119

Характеристики зсуву та плинності сухого катодного порошку на основі літій-нікелю-марганцю-кобальту (NMC) : RH136.

Визначення характеристик суспензій для катодів літій-іонних акумуляторів за допомогою одночасних реологічних та імпедансно-спектроскопічних вимірювань : RH137.

Електронна книга: Основні методи визначення характеристик суспензій для акумуляторів



В'яжучі речовини та добавки

Крім забезпечення належного покриття електродів, в'яжучі речовини та добавки в електродних суспензіях значною мірою впливають на експлуатаційні характеристики. В'яжучі речовини повинні мати високу термостабільність, хорошу адгезію та гнучкість щоб забезпечувати належну роботу акумулятора. Низькоякісні в'яжучі речовини та добавки можуть призводити до утворення тріщин і сколів на покритті електродів.

Розробники батарей зазвичай випробовують в'яжучі речовини та добавки на двох ключових етапах:

- Перевірка якості вхідних матеріалів
- Вимірювання складу в'яжучих речовин та добавок, а також характеристик електродів



Термогравіметричний аналіз (ТГА) дозволяє вимірювати зміну ваги (втрату або приріст) та швидкість зміни ваги в залежності від температури, часу й атмосфери. Втрата маси вказує на можливе розкладання або випаровування, тоді як приріст маси вказує на можливе окислення, сорбцію або на те, що матеріал реагує з продувним газом.

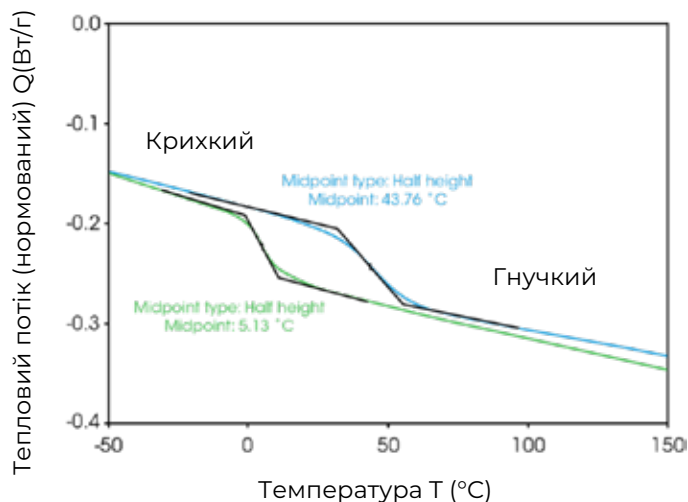
ТГА дозволяє визначати кількість в'яжучих речовин і добавок в складі акумуляторного електроду. Ці вимірювання допомагають забезпечити однакову кількість активного матеріалу, в'яжучої речовини та добавок в кожній партії електродів. Термогравіметричний аналізатор Discovery TGA оснащений високочутливою системою зважування Tru-Mass Balance, яка ідеально підходить для аналізу в'яжучих речовин і добавок, оскільки забезпечує точне вимірювання кожного компонента в електроді.

Недостатня кількість в'яжучої речовини вплине на адгезію між активним матеріалом електроду та металевим колектором; надмірна кількість в'яжучої речовини зменшить вміст активного матеріалу та вплине на електрохімічну реакцію. Оптимізація співвідношення в'яжучої речовини та добавок має важливе значення для отримання оптимальних характеристик акумулятора та збільшення терміну його служби.

ТГА також дозволяє визначати термостійкість, температуру деградації, вміст і склад в'яжучих речовин і добавок. Аналіз термостійкості може допомогти визначити правильний склад і типи в'яжучих речовин для забезпечення належних характеристик під час виробництва електродів.



Диференціальна сканувальна калориметрія (ДСК) дозволяє досліджувати плавлення та кристалізацію в'яжучої речовини, а також процеси склування. Кристалічність пов'язана з механічними властивостями в'яжучої речовини, тому такі вимірювання можна використовувати для прогнозування її поведінки. Склування пов'язане з гнучкістю в'яжучої речовини, а крім того ДСК виявляє її плавлення, що впливає на термомеханічні властивості. Літій-іонні акумулятори зазвичай працюють при температурі від -20°C до 60°C . Більш високі температури можуть руйнувати інтерфейс "тверде тіло – електроліт" (Solid-Electrolyte Interface, SEI), або навіть призводити до його розкладання. Термічний аналіз дозволяє дослідникам зрозуміти термостійкість електроду в процесі оптимізації складу суспензії та висушування розчинника для покращених батарей.



Визначення характеристик в'яжучих речовин та добавок

Що вимірювати	Методика	Що це означає	Чому це важливо	Прилад ТА
Температура розкладання	ТГА	Термостійкість в'яжучих речовин	- Термостійкість в'яжучої речовини - Належна якість вхідних матеріалів	Discovery TGA
Зміна ваги	ТГА	Склад в'яжучих речовин і добавок	Правильний склад	Discovery TGA
Склування	ДСК	Перехід з гнучкого гумоподібного стану в крихкий склоподібний стан	Вплив на властивості в'яжучої речовини	Discovery DSC
Плавлення та кристалізація	ДСК	Фазові переходи, що впливають на різні властивості	- Належна якість вхідних матеріалів - Оптимізація виробництва	Discovery DSC

Активні катодні та анодні матеріали

Акумуляторний катод, або позитивний електрод, зазвичай виготовляється з оксиду металу; анод, або негативний електрод – з графіту. Катод і анод здатні інтеркалювати іони літію під час заряду та розряду. Електрод повинен утримувати іони літію без зміни своєї структури, забезпечувати високу електрохімічну стійкість до електроліту, добре проводити електричний струм та забезпечувати хорошу дифузію іонам літію. Крім того, термостійкість і швидкість заряду акумулятора в цілому значною мірою залежать від матеріалів катода й анода.

Дослідники ведуть пошук катодів та анодів з вищою питомою ємністю, які при цьому є структурно, хімічно та термічно стабільними, а також мають низьку вартість. Термічний аналіз дозволяє дослідникам та інженерам зрозуміти термостійкість (фазові переходи, плавлення та розкладання) електродів і в'яжучих речовин для створення більш безпечних і довговічних батарей при будь-яких робочих температурах.

Технологія “сухого” електроду

Виготовлення “сухих” акумуляторних електродів – це підхід, що набуває все більшого поширення, оскільки він дозволяє відмовитися від токсичного розчинника і знизити витрати на виробництво. Цю технологію можна покращити за допомогою порошкової реології в поєднанні з контролем температури. Методи порошкової реології дозволяють аналізувати плинність, зсув, стисливість і тертя об стінки для сухих електродних сумішей, допомагаючи оптимізувати умови їхнього змішування та оброблення. Крім того, реометр Discovery HR має нові функції контролю температури для порошкового реологічного аналізу, що дозволяє користувачам отримувати важливу інформацію про порошки в конкретних умовах застосування.

Додаткова інформація щодо аналізу катодів та анодів

Примітка щодо застосування: [Оцінка безпеки матеріалів катодів та анодів літій-іонних акумуляторів за допомогою диференціальної сканувальної калориметрії: TA467](#)





Вирішення проблем з електродами

Задача	Рішення	Методика	Що вимірюється	Прилад ТА
Суспензія неоднорідна та має в своєму складі агрегати, що спричинено низькою якістю порошків	Аналіз вхідних партій порошків за такими критичними характеристиками, як когезія порошків та границя плинності	Порошковий реологічний аналіз	Сипучість, когезія та границя плинності порошків	Discovery HR з аксесуаром для порошкової реології
Неоднорідності та дефекти в електроді	Вимірювання в'язкості при різних швидкостях зсуву для оптимізації процесу нанесення покриття	Реологічний аналіз	Зсувна в'язкість, структура сітки в суспензії	Discovery HR
Неправильні рівні або підтікання покриття, як результат особливостей рецептури суспензії	Вивчення деформацій та швидкості відновлення структури в процесі нанесення покриття	Реологічний аналіз	Тиксотропність та відновлення структури	Discovery HR
Розшаровування або сколювання в електродах через погану адгезію	Оцінка кількісного вмісту в'язких речовин в готовому електроді для перевірки специфікацій	ТГА	Склад в'язких речовин та добавок	Discovery TGA
Низька якість в'язучої речовини	Оцінка якості та класу в'язучої речовини	ДСК	Температури плавлення та склування	Discovery DSC
Оптимізація технології "сухих" електродів	Використання реологічних вимірювань з контролем температури для оцінки властивостей сухих сумішей	Порошковий реологічний аналіз	Когезія та умови оброблення порошків	Discovery HR з аксесуаром для порошкової реології
Низька електропровідність електродів	Визначення характеристик сітки електропровідного матеріалу в суспензії	Рео-імпедансі вимірювання	Імпеданс в технологічних умовах	Рео-імпедансна спектроскопія на основі Discovery HR
Прогнозування електропровідності електродів по властивостям покриття, утвореного суспензією	Одноточасні вимірювання електричного імпедансу та реологічних характеристик для визначення особливостей електропровідної сітки в суспензії	Рео-імпедансі вимірювання	Структура електропровідної сітки в технологічних умовах	Рео-імпедансна спектроскопія на основі Discovery HR

Сепаратори

Акумуляторні сепаратори – це пористі мембрани, які розділяють анод і катод, дозволяючи перенос іонів в процесі заряджання та розряджання. Сепаратори відіграють важливу роль у роботі літій-іонних акумуляторів, в тому числі запобігають тепловому розгону – ланцюговому явищу, яке виникає, коли великий зарядний струм надмірно розігріває акумулятор, що, в свою чергу, призводить до зростання струму і т.д., аж поки не відбудеться коротке замикання та термічне руйнування акумулятора.

Деякі з основних вимог до сепаратора:

- Хороші електроізоляційні властивості
- Мінімальний спротив електроліту
- Механічна та розмірна стабільність
- Хімічна стійкість до електроліту
- Здатність запобігати контакту між електродами
- Хороше змочування електролітом
- Рівномірність товщини та однорідність розподілу властивостей

Для визначення якості, стабільності та цілісності сепараторів можна використовувати різні методи аналізу.

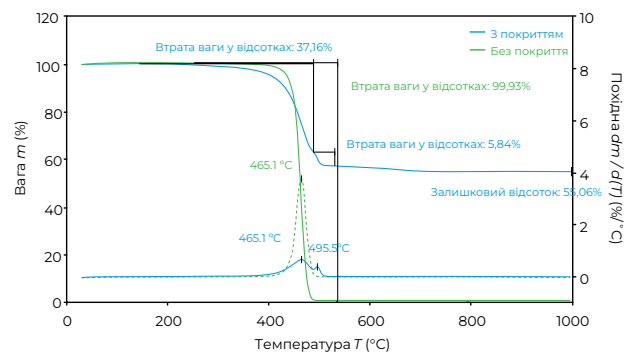
Вирішення проблем з сепараторами

Задача	Рішення	Методика	Що вимірюється	Прилад ТА
Вибір високоякісних та ефективних матеріалів	Оцінка параметрів матеріалу методами термічного аналізу	ТГА	Термостійкість, розкладання, вміст полімерів і неорганічних речовин	Discovery TGA
		ДСК	Температура плавлення, кристалічність	Discovery DSC
Усадка сепаратора і втрата цілісності при високих температурах	Аналіз цілісності розплаву ⁽¹⁾ , температури розриву та орієнтаційних ефектів, щоб допомогти у виборі матеріалу	Термомеханічний аналіз (ТМА)	Зміна розмірів в залежності від температури, усадки та температури розриву	Discovery TMA
Запобігання деформації під навантаженням в процесі виробництва	Аналіз границі міцності на розрив, відносного подовження та точки розриву, щоб визначити можливості та обмеження матеріалу	Динамічний механічний аналіз (ДМА)	Механічний відгук, динамічний модуль та міцність в залежності від температури	Discovery DMA

(1) Цілісність розплаву матеріалу визначається його здатністю мати високу механічну міцність при температурах вищих за точку плавлення.

Термічний аналіз сепараторів включає в себе ТГА, ДСК і ТМА.

Термогравіметричний аналіз (ТГА) забезпечує вимірювання зміни ваги та швидкості цієї зміни залежно від температури, часу й атмосфери. Він дозволяє дослідникам вимірювати температуру розкладання матеріалів сепараторів. Ці дані допомагають визначити склад або відсотковий вміст окремих сполук у сепараторі, що є ключовим кроком для контролю якості.



Криві ТГА для сепаратора з покриттям (синій) та без покриття (зелений)

Термогравіметричні дані мають вирішальне значення у визначенні правильних температурних меж для застосування методу **диференціальної сканувальної калориметрії (ДСК)**. ДСК дозволяє вимірювати температури і теплові потоки, пов'язані з термічно-стимульованими процесами в матеріалі. Метод допомагає дослідникам акумуляторних сепараторів аналізувати температуру плавлення, фактори, що впливають на процес плавлення, а також уточнювати вміст полімерів, визначений за допомогою ТГА. Дані, отримані за допомогою ДСК, мають вирішальне значення для того, щоб прогнозувати вплив різних матеріалів на кінцеві характеристики сепараторів.

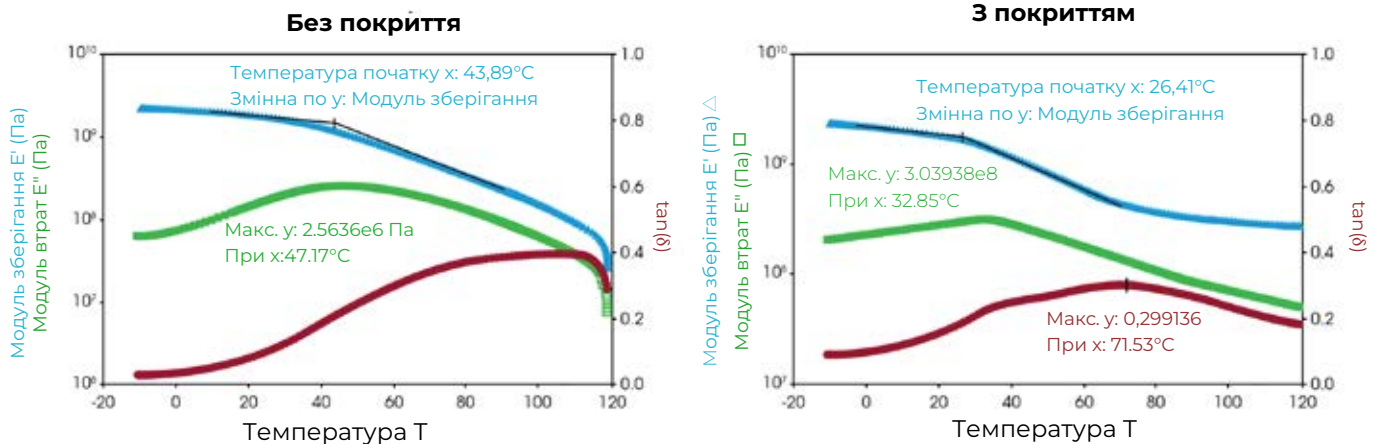


Термомеханічний аналіз (ТМА) дозволяє визначати зміни розмірів зразка в залежності від часу, температури та прикладеного зусилля в умовах контрольованої атмосфери. ТМА вимірює початок процесу усадки та температуру розриву сепараторів. Ці дані допомагають дослідникам впевнено характеризувати сепаратори і досліджувати, яким буде потенційний вплив від додаткових покриттів з різним складом. Висока відтворюваність в ТМА особливо важлива при вимірюванні критичних для безпеки характеристик, як-от цілісність розплаву, оскільки розрив сепаратора може спровокувати коротке замикання всередині акумулятора, що, в свою чергу, може призвести до теплового розгону..

Коли до термічного аналізу додаються механічні випробування, то виникає можливість також вивчати стабільність полімерів по довжині та формі, наприклад, полімерних сепараторів. Спільний розгляд термічних і розмірних характеристик може допомогти в покращенні надійності сепараторів та загальної безпеки акумуляторів.



Для механічного аналізу сепараторів дослідники використовують **динамічний механічний аналіз (ДМА)**, який дозволяє вивчати механічні властивості матеріалів в залежності від часу, температури та частоти прикладеного зусилля. Однією з основних задач є запобігання небажаному подовженню матеріалу сепаратора, що призводить до його деформації. ДМА допомагає визначити границю міцності на розрив, відносно подовження та точку розриву, щоб сформулювати розуміння щодо можливостей та обмежень матеріалу. Ці дані дозволяють лабораторіям оптимізувати сепаратори для конкретних застосувань, вибираючи відповідні матеріали для забезпечення бажаної термічної та механічної стабільності в умовах цільового використання.



Температурні залежності модулю зберігання E' , модулю втрат E'' і коефіцієнту демпфування $\tan(\delta)$ для сепараторів без покриття та з покриттям

Приклад експериментів

Дізнайтеся, як ТГА, ДСК, ТМА та ДМА використовуються для ефективного й результативного визначення характеристик сепаратора в нижченаведених примітках щодо застосування, які містять реальні експериментальні дані:

[Термічний аналіз плівки акумуляторного сепаратора : TA457](#)

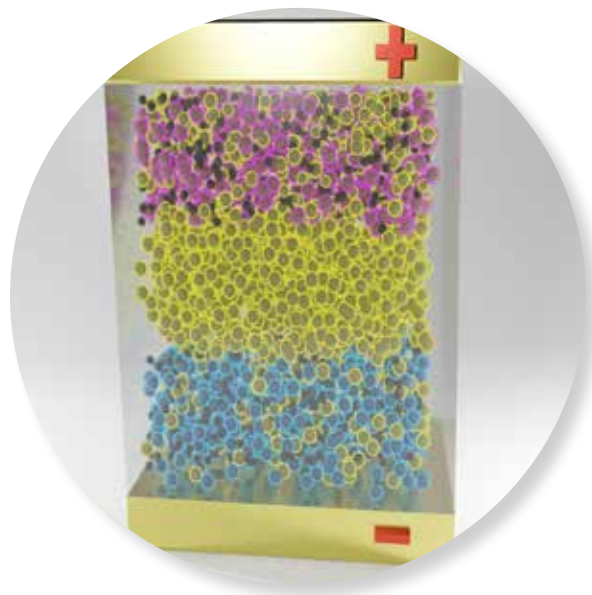
[Розробка плівок для акумуляторних сепараторів: Вплив покриття : TA462](#)

Електроліти

Одним з найважливіших компонентів акумулятора є електроліт, через який відбувається перенос іонів літію між катодом та анодом в процесах заряджання/розряджання. Електроліти літій-іонних акумуляторів традиційно виготовляються на основі легкозаймистого розчинника з високоактивними солями літію.

Гель-полімерні електроліти – це нові розробки, що представляють інтерес, оскільки вони мають сильні електрохімічні властивості та підвищену безпеку в порівнянні з традиційними електролітами на основі розчинників. Незважаючи на ці переваги, гель-полімерні електроліти все ще потребують значного вдосконалення, щоб в повній мірі конкурувати з рідкими електролітами.

Коли електроліти нагріваються до температури термічної деградації, вони розкладаються, що викликає екзотермічну реакцію з великим тепловим ефектом. Коли ця реакція відбувається всередині акумуляторного блоку, то екзотермічна деградація призводить до теплового розгону, якщо тепло не відводиться від батареї.



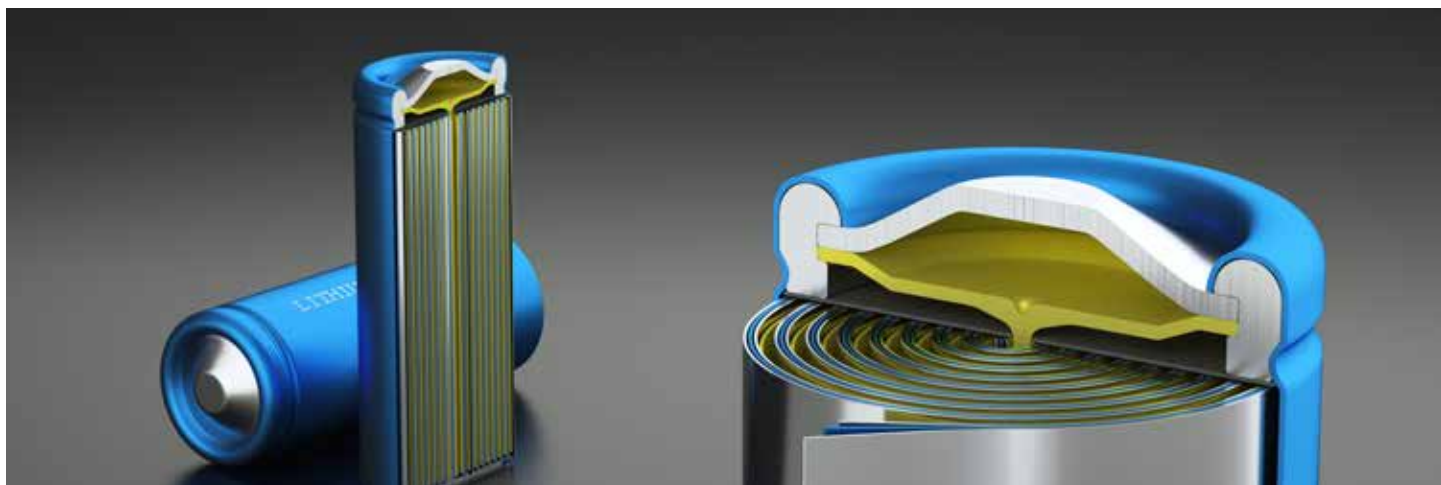
Як підтримувати температуру акумулятора, щоб уникнути деградації електроліту, та як оптимізувати електроліти, щоб підвищити безпеку акумулятора?

Термостійкість електроліту можна досліджувати за допомогою [термогравіметричного аналізу \(ТГА\)](#) та [диференціальної сканувальної калориметрії \(ДСК\)](#). Випробування термостійкості економить час і ресурси, оскільки вже на ранній стадії розробки дозволяє обрати найбезпечніші та найстабільніші електроліти.

ТГА дозволяє визначити температуру розкладання електроліту та характер втрат його розчинника при високих температурах. Ці дані допомагають оцінити термостійкість електроліту. У додаток до цього, ДСК дає температуру початку екзотермічного розкладання та теплоту реакції. Це може бути використано для оцінки тепла, що виділяється при тепловому розгоні акумулятора. Поєднання ТГА та ДСК допомагає дослідникам оцінювати ризики для безпеки акумуляторів при “неправильному хімічному поведженні” (коли електрохімічні матеріали перебувають поза межами умов нормальної експлуатації, що призводить до небажаних хімічних процесів в акумуляторі), а також розробляти ефективні системи терморегуляції.

Як можна оптимізувати механічні властивості гель-полімерного електроліту?

Гель-полімерні електроліти унікально поєднують функції електроліту та сепаратора, а тому їх також стосуються механічні проблеми, пов'язані зі здатністю сепаратора розділяти електроди. [Динамічний механічний аналіз \(ДМА\)](#) дозволяє визначати механічний відгук електроліту в залежності від температури, що дає ключову інформацію про границю міцності на розрив, відносне подовження і точку розриву при конкретних умовах. ДМА допомагає дослідникам оцінювати можливості та обмеження електролітних матеріалів, полегшуючи всі етапи розробки електроліту аж до QA/QC його рецептури (Quality Assurance / Quality Control – забезпечення якості / контроль якості).



Як можна сприяти ефективному виробництву електролітів за допомогою ефективних рецептур?

Ключовим напрямком досліджень в сфері електролітів є оптимізація їхніх рецептур для досягнення ідеальної прокачуваності (або здатності до прокачування) під час виробництва. Цей крок відкриває широкі можливості для зниження витрат і підвищення ефективності. Реологічний аналіз дозволяє інженерам вимірювати в'язкість та виробляти розчинники для електролітів з оптимальною прокачуваністю у виробничих процесах.

Компоненти літій-іонних акумуляторів, як-от електроліти, літійовані матеріали, а також інтерфейс “тверде тіло – електроліт” на електродах, є високочутливими та реагують з атмосферою. Тому всі випробування та інші роботи з ними необхідно проводити в інертному середовищі. Аналіз таких зразків в інертному середовищі може бути складним, але необхідним, щоб запобігти порушенню цілісності зразка внаслідок короточасного впливу азоту, кисню або води.



Прилади Discovery TGA та Discovery HR виробництва TA Instruments можуть експлуатуватися в боксах з рукавичками в середовищі аргону та азоту, забезпечуючи достовірні дані про матеріал чутливих до атмосфери зразків.

Додаткова інформація щодо аналізу чутливих матеріалів

Примітка щодо застосування: [Термогравіметрія матеріалів, чутливих до повітря : TA471](#)



Матеріали блоків батарейних модулів

Система терморегуляції

Система терморегуляції батареї (Thermal Management System, TMS) дозволяє збільшити термін їх служби та знизити загальну вартість, однак, вона повинна бути ретельно спроектованою для цієї мети. Підтримка однорідності температури в окремому акумуляторі, а також від акумулятора до акумулятора потребує правильного розуміння теплопровідності та охолоджувальної здатності матеріалів, які входять до складу TMS.

Оптимізація систем терморегулювання за допомогою ДСК, аналізатора теплопровідності та аналізатора температуропровідності з лазерним спалахом надає можливість знизити загальну вартість батарейного блоку, а також гарантувати безпеку та ефективність при використанні акумуляторних батарей.

Матеріали термоінтерфейсу

Для регулювання температури батарейних блоків використовують теплопровідний клей та фазово-змінні матеріали (Phase Change Materials, PCM – матеріали, що можуть змінювати фазу під впливом нагріву/охолодження в цільовому діапазоні температур). Тепло, яке акумулятор виробляє під час його використання, загрожує виникненням термічно-стимульованих явищ, а також негативно впливає на характеристики самого акумулятора. Перевага PCM полягає в тому, що вони можуть підтримувати стабільну температуру при зміні фази. Диференціальна сканувальна калориметрія (ДСК) є особливо корисною для оптимізації PCM шляхом аналізу фазових переходів, теплоти плавлення та теплоємності, що можна використовувати для оцінки охолоджувальної здатності матеріалів.

Теплопровідний клей успішно утримує акумуляторну батарею на місці, незважаючи на нагрівання, та відводить тепло, яке інакше могло б перешкоджати роботі. Аналізатор температуропровідності з лазерним спалахом і аналізатор теплопровідності використовуються відповідно для вимірювання коефіцієнтів температуропровідності та теплопровідності. Ці дані допомагають розробникам батарей обирати найкращі матеріали для розсіювання тепла.

Ефективні матеріали термоінтерфейсу повинні мати відмінну теплопровідність і термостійкість. Всі ці параметри можна оцінити за допомогою методів аналізу матеріалів.

Вирішення проблем з матеріалами термоінтерфейсу

Задача	Рішення	Методика	Що вимірюється	Прилад ТА
Ідентифікація впливу на систему терморегуляції	Оцінка здатності та швидкості розсіювання тепла	Аналіз теплопровідності та температуропровідності (зі спалахом)	Коефіцієнти тепло- та температуропровідності, теплоємність, тепловий опір	Аналізатори теплопровідності та температуропровідності
Оцінка граничної робочої температури клею	Вимірювання точки деградації	Термогравіметричний аналіз (ТГА)	Деградація, термостійкість	Discovery TGA
Проектування та оптимізація матеріалів й умов виробництва	Аналіз структури та термічних властивостей полімерів	Диференціальна сканувальна калориметрія (ДСК)	Процес отвердіння, температура склування, теплоємність	Discovery DSC
Оптимізація умов нанесення	Аналіз плинності та часу реакції	Реологічний аналіз	Процес отвердіння, характеристики в'язкопружності	Discovery HR

Оболонка та корпус

Акумуляторна батарея, яка зазвичай важить 300 кілограм, встановлюється в оболонку або корпус. Оболонки батарей грають важливу роль в забезпеченні експлуатаційних характеристик, оскільки вони захищають всі внутрішні компоненти від забруднення, несприятливих атмосферних змін і пошкоджень від ударів. Оболонки зазвичай виготовляють зі сталі, алюмінію або полімерних композитів. Вони повинні бути відлиті або сформовані з необхідною геометрією, забезпечуючи при цьому захист внутрішніх компонентів, що може бути досягнуто шляхом детального аналізу та випробування матеріалів.

Вирішення проблем з оболонками та корпусами

Задача	Рішення	Методика	Що вимірюється	Прилад ТА
Прогнозування терміну служби та характеристик при навантаженні	Аналіз механічних властивостей та зносостійкості матеріалів	Динамічний механічний аналіз (ДМА)	Механічні властивості, динамічний модуль, характеристики повзучості та втоми	Discovery DMA Прилади для механічних випробувань ElectroForce
Часткове розшарування або руйнування через термічно-стимульовані зміни	Визначення змін розмірів, які відбуваються зі змінами температури	Термомеханічний аналіз (ТМА)	Параметри теплового розширення або усадки, коефіцієнт теплового розширення	Discovery TMA
Деградація або розкладання корпусу під час термічно-стимульованих явищ	Оцінка термостійкості	Термогравіметричний аналіз (ТГА)	Температура деградації, аналіз виділених газів	Discovery TGA



Пам'ятка по методиках

Термогравіметричний аналіз (ТГА) дозволяє вимірювати зміну ваги (втрату або приріст) і швидкість зміни ваги в залежності від температури, часу та атмосфери. Термогравіметричні дані мають вирішальне значення для встановлення правильних температурних меж для вимірювань методом диференціальної сканувальної калориметрії. Серед інших поширених застосувань – вимірювання:

- Термічної та окислювальної стабільності матеріалів
- Вмісту води та летких речовин
- Складу багатокомпонентних матеріалів
- Кінетики розкладання та прогнозованого терміну служби
- Впливу хімічно або корозійно активних середовищ

Диференціальна сканувальна калориметрія (ДСК)

дозволяє вимірювати температури та теплові потоки, пов'язані з термічно-стимульованими процесами в матеріалі. Загальне використання включає дослідження, відбір, порівняння та оцінку кінцевих характеристик матеріалів у наукових дослідженнях, задачах контролю якості та виробничих процесах. До характеристик, які можуть бути досліджені методами ДСК компанії TA Instruments, зокрема, належать:

- Фазові переходи
- Температура склування
- Процеси плавлення та кристалізації
- Теплота реакції (ентальпія)
- Стабільність продукції
- Кінетика реакції

Динамічний механічний аналіз (ДМА) дозволяє вимірювати механічні властивості матеріалів в залежності від часу, температури та частоти прикладеного зусилля. На додаток до кількісного визначення в'язкопружних властивостей матеріалів, ДМА також дозволяє кількісно оцінювати характеристики готових компонентів і виробів, що відображає важливий внесок, який дає обробка в експлуатаційні характеристики кінцевого виробу. Зазвичай ДМА використовується для вивчення:

- Механічних характеристик
- Динамічного модуля та коефіцієнта жорсткості
- Повзучості та релаксації напруження
- Температури склування (T_g) та вторинних переходів
- Оптимізації процесів отвердіння та обробки
- Ефектів наповнювачів у композитах

Реологія - це наука про плин і деформацію матеріалів під дією зовнішньої сили або напруження. При дослідженні акумуляторів реологічні вимірювання використовуються для забезпечення успішної обробки матеріалів, оптимізації експлуатаційних характеристик виробів, аналізу складних мікроструктур і розробки нових матеріалів. У той час як віскозиметри обмежуються вимірюванням в'язкопружних характеристик, реометри дозволяють більш детальний аналіз властивостей, в тому числі для розробки батарей, зокрема таких як:

Неньютонівська поведінка

- Псевдопластичність
- Тиксотропія
- Границя плинності

В'язкопружність

- Модуль зберігання
- Модуль втрат
- Коефіцієнт демпфування

Реологічний аналіз особливо важливий для утворення акумуляторних суспензій, які формують рівномірні бездефектні покриття, необхідні для виробництва стабільних, високоякісних електродів з хорошою повторюваністю від партії до партії та низьким відсотком браку. Крім того, реологічні вимірювання використовуються для оптимізації технології та характеристик гель-полімерних електролітів, а також клеїв.

Ізотермічна мікрокалориметрія (ІМК)

є універсальним та неруйнівним методом дослідження найменш інтенсивних реакцій в матеріалі під час фізико-хімічного процесу. Цей аналіз проводиться шляхом вимірювання теплового потоку від зразка при постійній температурі. При роботі з акумуляторами, ІМК дає ключову інформацію про такі властивості як:

- Терморегуляція
- Зміни ентропії
- Формування інтерфесу "тверде тіло – електроліт" (SEI)
- Паразитні ефекти при повному циклі
- Паразитні ефекти при обмеженому циклі

Battery Cyler Microcalorimeter Solution, інтегрована гнучка вимірювальна система, дозволяє проводити випробування акумуляторів в зборі шляхом вимірювання теплових потоків під час циклування. Дані, отримані від ізотермічного мікрокалориметра TAM IV та потенціостата, збираються й аналізуються в єдиному інтерфейсі користувача, що полегшує проведення експериментів та аналіз результатів. Battery Cyler Microcalorimeter Solution робить революцію у випробуваннях акумуляторів завдяки найвищій пропускну здатності, найшвидшій агрегації даних і найкращій експериментальній ефективності серед усіх наявних рішень для випробування.

LEM UKRAINE – це колектив кваліфікованих спеціалістів з багаторічним досвідом роботи в сфері постачання та обслуговування обладнання для термічного аналізу, молекулярної та атомної спектроскопії, систем для визначення характеристик частинок, порошків та пористих матеріалів.



ТОВ «ЛЕМ УКРАЇНА»
вул. Рибальська, 2, оф. 302
Київ, 01011, Україна

тел.: +380 95 637 78 52
e-mail: info@lem-ukraine.com.ua
www.lem-ukraine.com.ua

Waters™



©2024 TA Instruments/Waters Corporation.

TA Instruments
159 Lukens Drive
New Castle, DE 19720 U.S.A.
T: 1 302 427 4000
F: 1 302 427 4041
www.tainstruments.com

Waters Corporation
34 Maple Street
Milford, MA 01757 U.S.A.
T: 1 508 478 2000
F: 1 508 872 1990
www.waters.com