リン系難燃剤がリチウムイオン電池用電解液燃焼の消炎現象に及ぼす影響の評価 Influence of Organophosphorus Compounds addition on Combustion and Extinction Phenomena of Li-ion Batteries Electrolyte

○学 長谷 航¹ (北大工学院) 稲月 仁哉¹ (北大工学院) 西村 勝憲² (日立製作所) 正 藤田 修¹ (北大工学研究院)

Wataru Hase, Masaya Inatsuki, Katsunori Nishimura and Osamu Fujita

1, Hokkaido University, Nishi 8 Kita 13, Kita-ku, Sapporo 060-8628

2, Hitachi, Ltd., 7-1-1 Omika, Hitachi, Ibaraki 319-1292

Ethyl Methyl Carbonate (EMC) which has been used in Li Ion Battery (LIB) is known as a flammable material. As a basis for fire safety improvement of LIB, the effect of Organophosphorus Compound (OPC) addition to EMC has been determined. The result showed that extinction limit increased with increase in OPC addition, while the effect of OPC addition tends to saturate with increase in the amount of OPC addition. It was also found that addition of OPC caused increase in flame temperature and fuel consumption rate (FCR). However, when O₂ concentration comes close to the extinction limit, the rate of temperature decrease to the O₂ concentration decrease is large and resulting decrease in FCR with decrease in O₂ concentration becomes larger with OPC than the case without OPC. This trend causes the higher limiting oxygen concentration with addition of OPC to EMC.

Key Words: Lithium-ion batteries, Electrolyte, Organophosphorus, Extinction limit

1. はじめに

リチウムイオン二次電池 (LIB) は高いエネルギー密度、優れた入出力特性などの性質から様々な分野での応用が期待されている。一方で LIB は可燃性有機溶媒を電解液として使用するため、火災安全性のさらなる向上が課題である。

電解液の燃焼抑制に対し、難燃剤の添加が有効な手段として知られている。この中でもリン系難燃剤 (OPC) はフッ素系難燃剤と比べ環境負荷が低く安全であることから有力な燃焼抑制剤として知られている。しかし、難燃剤添加は電池特性 (起電力、寿命等) に負の影響を与えるため、⁽¹⁾ 電池性能を維持しつつ安全な LIB を実現するためには難燃剤の添加量に対する燃焼特性、特に火災安全性に対する指標となる消炎特性は重要な情報となる。

過去に行われてきた OPC 添加影響に関する研究は電池性能に注目したもの⁽²⁾ や OPC を添加した時の水素やメタンの素反応機構の推測^(3, 4) にとどまり、難燃剤添加量と電解液燃焼の消炎特性に注目した例はほとんど見られない。

昨年度の稲月らの発表⁽⁵⁾ では、LIB の電解液の一種である炭酸エチルメチル (EMC) を燃焼対象とし、OPC の一つであるリン酸トリメチル (TMP) を添加した際の消炎限界酸素濃度 (LOC) 変化を報告したが、本報告では TMP 添加の有無による消炎近傍条件での燃料消費量減少挙動の違いを測定し、この結果に基づいて TMP 添加が消炎に及ぼす影響を考察した。

2. 実験装置および実験方法

本研究で使用した実験装置の概略を図 1 に示す。本研究では EMC および EMC+TMP の消炎特性を灯芯燃焼で評価することとした。灯芯火炎周囲に流れる同軸空気流は窒素と酸素の混合気であり、混合気中の酸素濃度および周囲流速 (0.1 m/s, 0.14 m/s) を任意に変化させた。灯芯直径、灯芯支持管内径及び燃焼筒内径はそれぞれ 4 mm, 6 mm 及び 80mm とした。灯芯引き出し高さは 7mm とし、±0.5mm の誤差を許容した。定常な火炎を維持するため、燃料供給機構には燃料の液面位置を一定にすることが可能なオーバーフロー方式⁽⁵⁾ を採用した。LOC、火炎画像、灯芯表面温度、燃料消費速度を測定により観察した。なお測定にあたり輻射補正は行っていない。火炎の撮影は DV カメラによる直接撮影を行った。燃料消費速度は燃料供給機構に設けた電子秤を用いた。

3. 実験結果

図 2 に EMC のみの LOC に対して EMC に TMP を添加した場合の LOC の変化量を示す。プロットは複数回行った実験の測定平均値を、エラーバーは 95% 信頼区間を示している。なお、図中の破線は各実験結果の比較を容易にする目的で描かれたもので、物理的意味はない。TMP 無添加時と添加時の LOC を比較すると、添加量に対する消炎限界変化率は、少量添加条件ほど大きい。添加量の増加とともにその変化率は小さくなることが分かった。また、LOC の添加量に対する変化は周囲流速条件によらず、同じ傾向を持つことが分かった。

図 3 に TMP 添加時および無添加時の、酸素濃度 20% および LOC+1.5% の酸素濃度条件における燃料消費速度 (FCR) を示す。単位時間における燃料の消費量 [g/min] を FCR の単位と定義し、10 秒毎に測定した燃料の質量変化から近似直線を引くことで算出した。FCR は TMP 添加時の高酸素濃度側が最も高いが、酸素濃度を低下させると FCR は急激に低下する。一方 TMP 無添加時には FCR は酸素濃度を低下させるほど FCR は低下するものの、TMP 添加条件と比べるとその減少率は低い結果となった。

Fig.1 Schematic experimental setup

Fig.2 Change of limiting oxygen concentration by adding TMP

Fig3 Fuel Consumption Rate (FCR)

Fig.4 Temperature distribution at the center of flame

4. 考察

4.1 火炎温度上昇

図4に示されるような昨年度の稲月らの発表の結果⁽⁶⁾から、TMP 添加によって、高酸素濃度条件および消炎限界近傍においても火炎温度は TMP 無添加条件より高くなることが分かっている。また、酸素濃度を低下させることで火炎温度は TMP 無添加時、添加時いずれの条件においても、酸素濃度 20%の場合と消炎近傍（消炎限界酸素濃度+1.5%）を比較するとほぼ同程度の火炎温度低下が生じている。この温度変化を考えたとき、先の FCR のデータにおいて、TMP 添加の場合消炎近傍で FCR 大幅に低下するという傾向は極めて興味深い結果である。この点については、次節で考察する。

4.2 燃料消費速度と消炎限界到達の関係性

前述した火炎温度の結果の通り、高酸素濃度条件から消炎限界近傍に酸素濃度を低下させた時、温度変化は EMC のみの条件、TMP 添加条件いずれにおいてもほぼ同じ程度の温度低下が生じている。一方で図3に示される FCR において、酸素濃度の低下に対する FCR の減少率は、TMP 無添加条件では低く、TMP 添加条件では大きい。これは TMP を添加することで火炎から灯芯への熱のフィードバック量の酸素濃度を变化させた時の変化量が大きく、火炎を維持するために必要な最低限の揮発量に到達しやすくなり、消炎限界が上昇したと考えられる。

TMP 添加時の FCR の減少率が高い理由として、酸素濃度を下げることによる EMC の燃焼反応速度の低下に加え、ラジカル捕捉に起因する生成エンタルピーが酸素低下に伴い減少し、酸素濃度変化に対する火炎温度の変化率が EMC のみの条件に比べて大きくなることが考えられる。

また、高酸素濃度条件から消炎近傍における火炎温度の低下はほぼ同じにも関わらず、TMP 添加時の条件の方が、FCR の減少率が大きい。これは酸素濃度を下げることによる火炎形状の変化が各条件によって異なり、熱のフィードバック量が変化することなどが理由として推測される。

5. まとめ

灯芯燃焼を用いて LIB に含まれる可燃性有機溶媒の EMC に TMP を添加し、消炎限界を測定した。この結果から、TMP 無添加時と比べて添加時の消炎限界は高酸素濃度側へ変化した。しかし添加量の増加とともにその変化率は小さくなることが分かった。また、TMP の添加により火炎温度の上昇および燃料消費速度が増加することが分かった。さらに TMP を添加すると酸素濃度低下に対する火炎温度低下が大きくなり、その結果、酸素濃度低下に対する EMC の消費率の低下が大きくなり、より高い酸素濃度で消炎する結果となっているものと考えられる。

参考文献

- (1) Masashi, O. et al., ECS Transaction, 1 (24) 13-19 (2006)
- (2) X. L. Yao et al., J. of Power Sources 144 (2005) 170-175
- (3) D. A. Knyazkov et al., Comb. and Flame 151 (2007) 37-45
- (4) O. P. Korobeinichev et al., Comb. and Flame 118 (1999) 727-732
- (5) Saso, Y. et al., Fire Tech., 29 (1993) 22-33
- (6) 稲月ら, 熱工学カンファレンス講演論文集, 17-18 (2013)