

Technical Note テクニカルノート

No.LIBCal_21/1

2024-08-06

Title : ラミネート・セルの充放電サイクル時の熱流同時測定 (サンドイッチ方式)

当社は商品名LIBCal_〇〇という名称で、コイン電池からA4サイズの角型電池や21700などの円筒形セルまで測定可能なモジュールを提供しています。どのようなサイズのセルであっても熱流測定の対応することは良いのですが、実際にラミネート・セルをセットしてみると、ラミネート・セルは電池サイズ以外にも、正極・負極の電極タブの配置や接続するグリップもさまざまな大きさや形状があり、充放電サイクルのシステムに使用される電池ホルダーのような柔軟性が必要でした。そこでLIBCal_〇〇は“電池ホルダー”のようなシステムに設計変更することになりました。



Fig_01 : セルは上下の熱流センサとヒートシンクでサンドイッチする。



LIBCalの基本設計はLIBCal2032で特許を取得した測定セル(コイン電池)を熱流センサでサンドイッチする構造です。測定セルがラミネート・セルも状況は同じです。

Fig_01は72mm角サイズのペルチェ素子でラミネート・セルを挟み込んでいます。ペルチェ素子は分厚いアルミ板のヒートシンクに接着されています。

ラミネート・セルのサイズと容量により、ペルチェ素子の数とヒートシンクの熱容量(サイズ)が決まります。

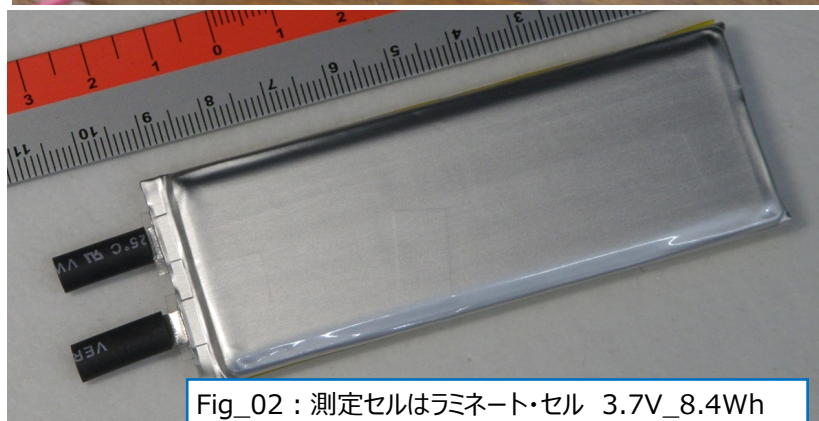
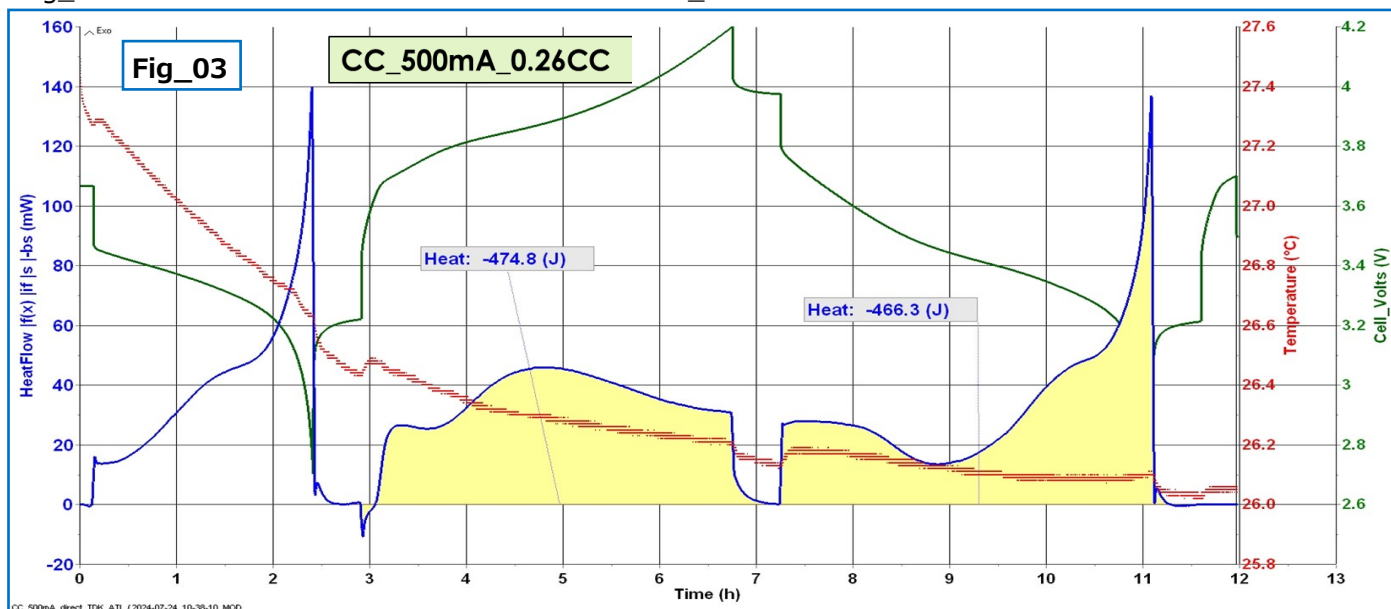
大は小を兼ねることができますが、サイズは3種類

- ① 2032・コイン・セル、20×20mmの試作ラミネートセル
- ② 名刺大～85mm～170mmの A6通常サイズ
- ③ A5サイズ

熱流センサの検出感度は	使用するペルチェ素子
A : 超高感度版 2 mW/mV	20×20 mm角
B : 高感度版 5 mW/mV	40×40 mm角
C : 通常版 16 mW/mV	70×70 mm角

電池サイズが大きくなると、電気容量が大きくなり、充放電サイクル時の発熱速度も増加するので、各々のセルサイズに応じて検出感度を選択することになります。

このテクニカル・ノートNo.20で紹介するのはC:通常版です。Fig_02の測定セルには容量8.4Wh_3.7Vと印字されており、製造メーカーも記載されています。充放電サイクルの電圧範囲は2.5V～4.2Vとしました。

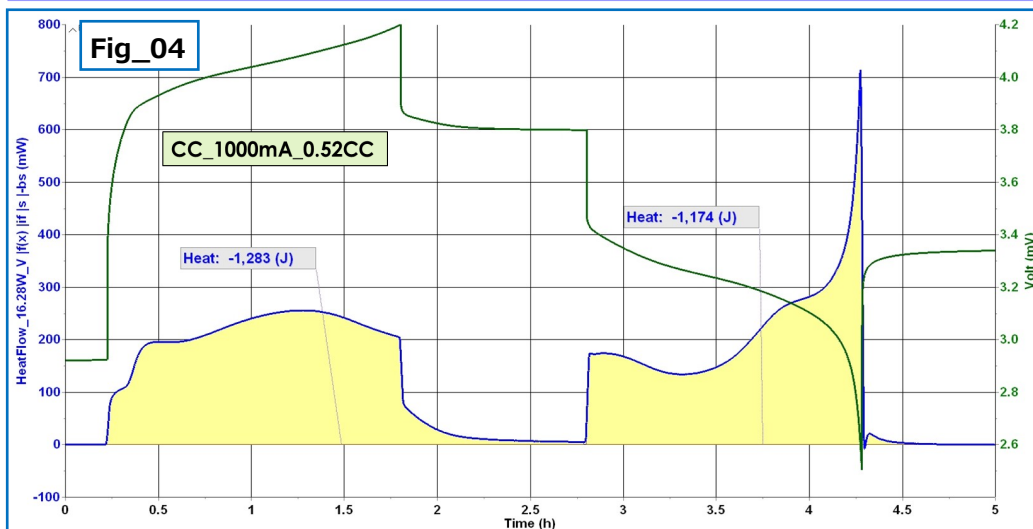
Fig_03 : 恒温槽内の温度が一定になるのを待たず、500 mA_{CC}にて2.7V～4.2Vで測定を開始

Technical Note テクニカルノート

No.LIBCal_21/2

2024-08-06

Title: ラミネート・セルの充放電サイクル時の熱流同時測定（束縛荷重方式）



使用した充放電サイクル・システムは8ch_1Aの小容量セル用です。Fig_04は電流を1A_CCとしています。充電が完了すると4.2Vから3.8Vに電圧降下し、容量1.8Ahと相当劣化していると思われます。

Fig_05:

電流0.09CC_0.2Aになると、充電が完了しても電圧降下は4.1Vで、容量は2.3Ahぐらいになります。

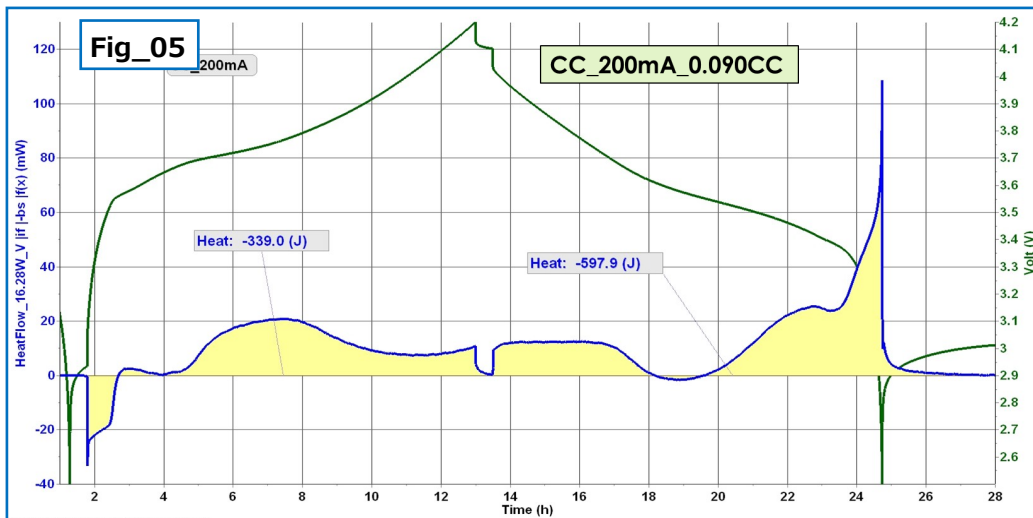
電流 充電発熱量 放電発熱量

1.0 A 1,283 1,174

0.5 A 475 466

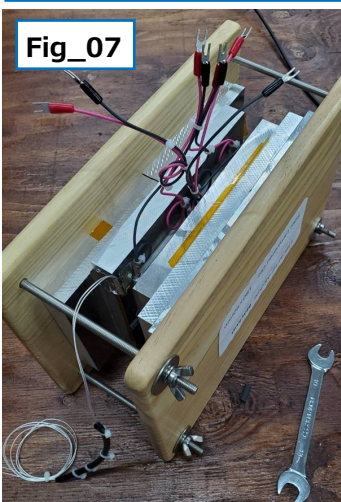
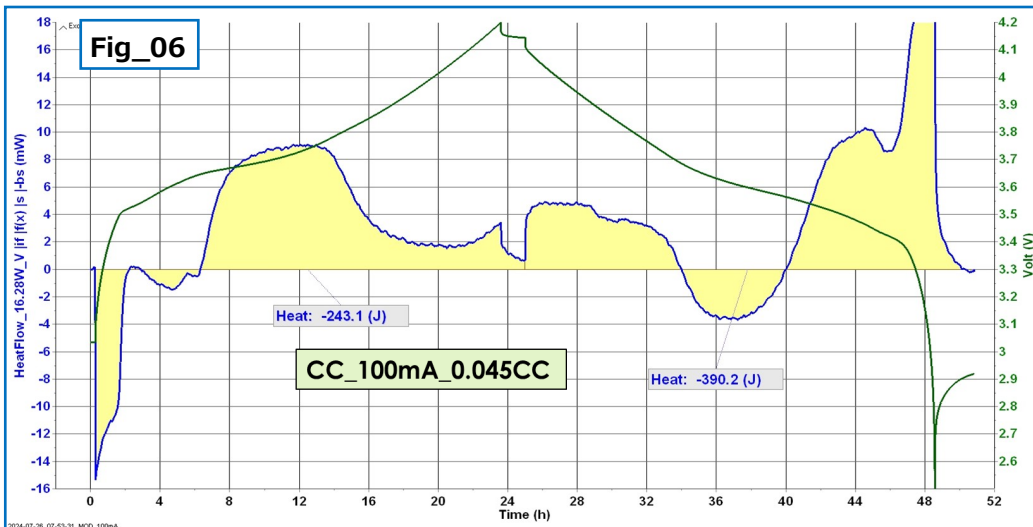
0.2 A 338 597

0.1 A 243 390



電流値が100mAでは放電末端では40mWに達しますが、その他の範囲では2mW～10mWの範囲になります。

ここで使用した恒温槽は空気ジャケット方式のバイオ用で、等温の安定性は±0.1℃のレベルです。熱流感度が通常タイプ70mm角のペルチェ素子（合計4枚）を使用していますが、熱流信号のS/N比は0.045C_100mAでも十分に対応できることが判ります。



Fig_07はラミネート・セルをサンドイッチする熱流センサとアルミ板・ヒートシンクの構造を示す写真です。ラミネート・セルは左右方向から束縛荷重でプレスされており、ラミネート・セルと熱流センサの接触状態は緊密であり、熱流測定にとって最適な方法です。この方式なら測定モジュールの置き方は、自由度があり、直方体の6面のうち、ラミネート・セルの正極・負極のタブを接続する面を除き、どの面でも底面にして設置が可能です。ラミネートセルには正極材料によって、ラミネート・セルの厚み方向に対して束縛荷重を加えることで、セルの寿命を拡大することができます。次ページに示す、Fig_08は束縛荷重条件下で充放電サイクル時の熱流同時測定を可能とする“束縛荷重式 LIBCal の試作機”です。

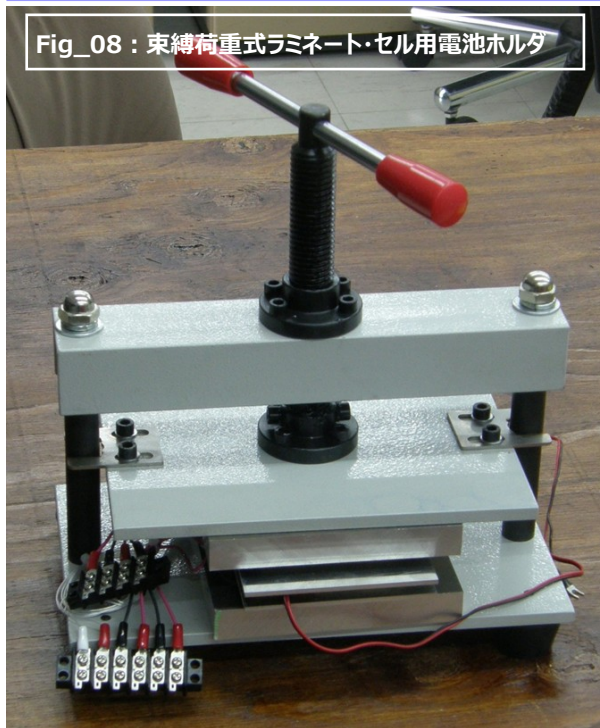
Technical Note テクニカルノート

No.LIBCal_21/3

2024-08-06

Title: ラミネート・セルの充放電サイクル時の熱流同時測定（歪応力測定）

Fig_08 : 束縛荷重式ラミネート・セル用電池ホルダ



市販品の1,000kgプレス機を使って、ラミネート・セルをサンドイッチした熱流センサをプレス機で圧縮荷重を加え、プレス機とラミネート・セルの間にロードセルを設置することにより、充放電サイクル時の熱流信号と歪応力信号を同時測定する。手動式プレス機は最大で1,000kgの荷重が可能です。ラミネート・セルの表面積が100cm²であれば、ラミネート・セルの荷重は10kg/cm²となります。



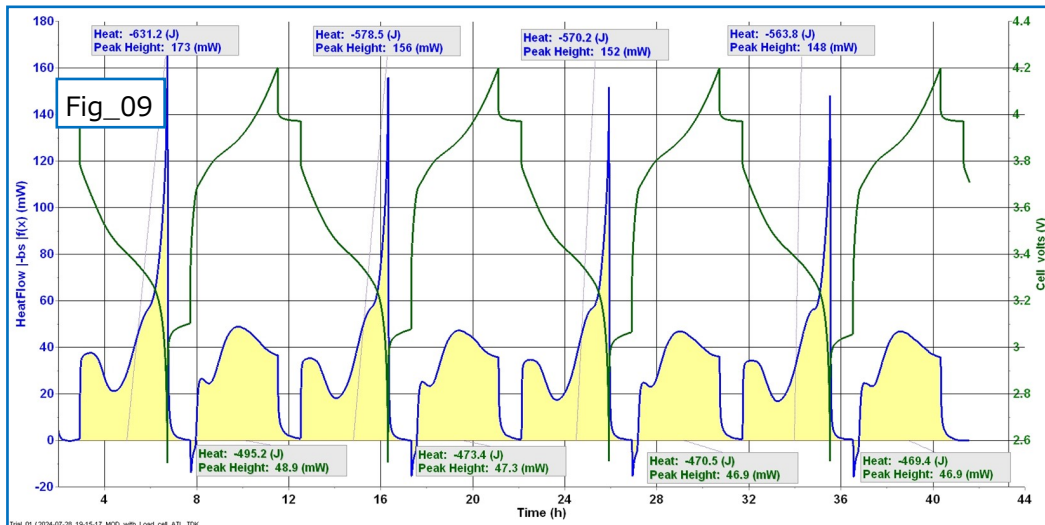
今回使用したロードセルの仕様は1,000kgで出力が1.30mV/Vです。

データロガーCADAC3（江藤電気）にはロードセルの接続に対応しており、ロードセルはCADAC3からDC_5Vを使います。従って歪応力は1000kgで1.30×5.0=6.5mVの出力となります。

Fig_09はFig_02と同じ型番のラミネート・セルを測定セルとして、4サイクルの充放電を500mA_CC(0.26 C)で、Fig_10は同じく、オレンジ色曲線が歪応力曲線です。

歪応力はフルスケール1.0mV（154kg荷重）ですが、ラミネート・セルの表面積が約25cm²なので、ラミネートセルには6.16kg/cm²相当の応力となります。

一方、熱流センサのペルチェ素子はヒートシンクに束縛荷重を加えて使用するのが普通ですが、ペルチェ素子メーカーの仕様では荷重は、均等荷重が条件で8.5kg、あるいは10kg以下とするように注意書きがされています。



Fig_9と10から判明することは5点あります。

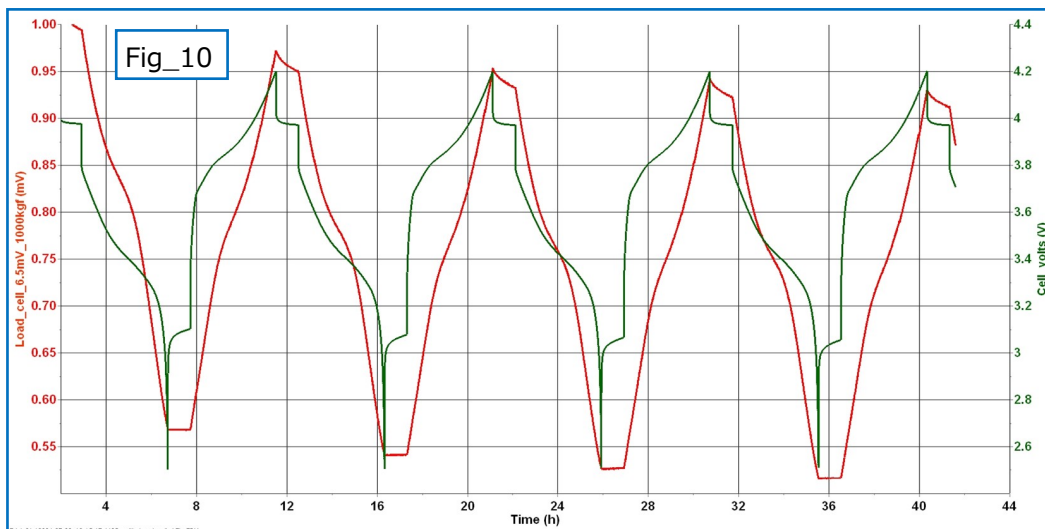
1) ラミネート・セルは充電時には厚み方向に膨張して、歪応力が増大し、放電時には収縮して、歪応力が減少します。

2) 充電と放電で歪応力の変化は2段階あるように見えます。

3) 充電後のRESET中に応力緩和により応力がわずかに減少しますが、放電後のRESET中には応力緩和はありません。

4) 充放電サイクルを重ねるごとに歪応力が右下がりに減少します。

5) 充放電サイクル時の歪応力曲線と吸発熱曲線の関係がどうなっているかはこのデータだけでは不明ですが、熱流曲線も充電と放電の各サイクルは2つの発熱曲線があるので相関があるものと推定されます。



リチウム・イオン電池は使用回数を重ねると、厚み方向に膨張することはデジカメのリチウム・イオン電池パックが膨張して、パックの出し入れが困難になることが日常的に経験することです。

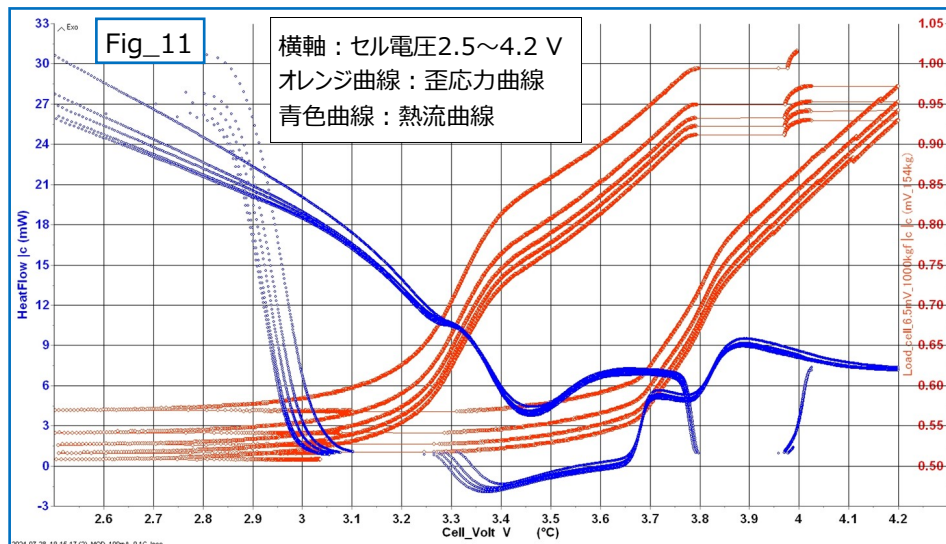
充放電サイクルの発熱曲線や歪応力曲線が電池寿命との相関関係があるものと思われます。

Technical Note テクニカルノート

No.LIBCal_21/4

2024-08-06

Title: ラミネート・セルの充放電サイクル時の熱流同時測定（歪応力測定）



Fig_11はFig_10の測定データの横軸をセル電圧で表示したものです。電圧を横軸にすることで、Fig_09とFig_10の2つのグラフを眺めるよりも歪応力が電圧に対してヒステリシスがあることを直接表示できます。繰返しになりますが、放電サイクル末端の急激な発熱と発熱終了の過程は歪応力とは相関が低いことがわかります。

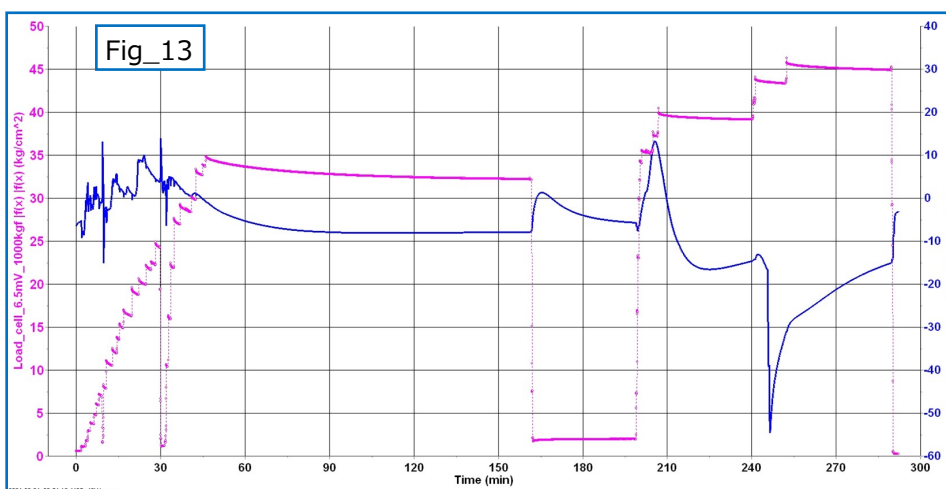
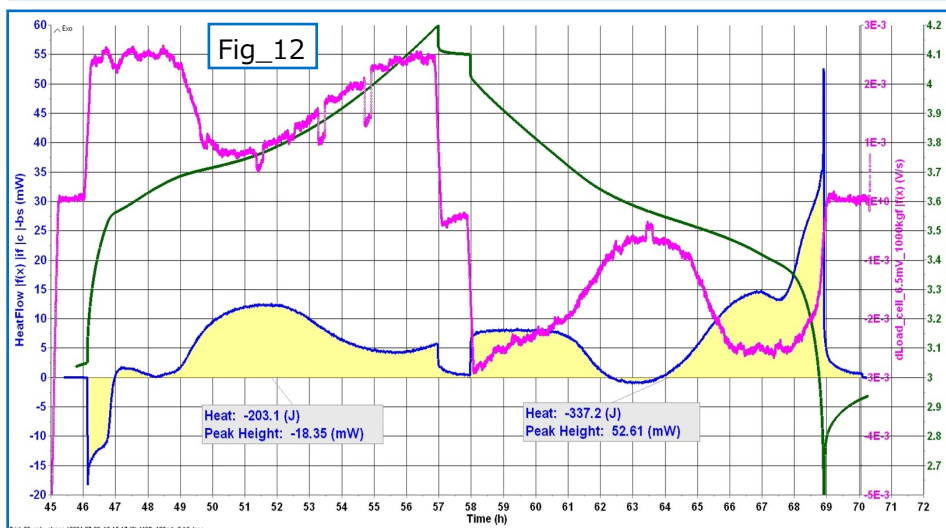
Fig_12は充放電サイクルの電流を0.09Cとした場合です。ピンク色曲線は、歪応力曲線の微分曲線(歪応力速度曲線)です。これによれば歪応力速度は2つのステップがあります。充電プロセスでは発熱すると歪応力が低下し、発熱速度が低下すると歪応力速度が増大します。

放電プロセスでの同様に発熱が低下すると歪応力速度が低下しています。

歪応力曲線にはヒステリシスがありますが、その微分曲線は電圧に対して対称になっています。

注：このようにデータローガーで得られたCSVファイルをグラフにする場合、TAdmソフトウェアは不可欠であり、

- 1) 時定数補正 (inverse filtering)
 - 2) smoothing
 - 3) 熱流信号のbaseline構築
 - 4) subtractionによるzero点の決定
- などの処理をすることによりExcelでは対応できない作図が可能です。



Fig_13はペルチェ素子の代表的な40mmサイズについて、10kg/cm² を越える圧縮荷重に対してどこまで耐えるか？破壊されるかのテストをしたものです。

普通に耐荷重テストをした場合は、8kgで破壊されます。しかし対策として平均荷重となるように**2つの対策**をすることにより

Fig_13はペルチェ素子に45kg/cm² の荷重を加えても破壊されることはなく、正常に熱流信号を出力しています。

但し、この方法はペルチェ素子とラミネート・セルの**セットアップを間違える**とペルチェ素子が破壊することは避けられません。

リチウム・イオン電池は使用回数を重ねると、厚み方向に膨張することはデジカメのリチウムイオン電池パックが膨張して、パックの出し入れが困難になることは日常的に経験することです。充放電サイクルの発熱曲線や歪応力曲線が電池寿命との相関関係から劣化の度合いを評価することが期待されます。