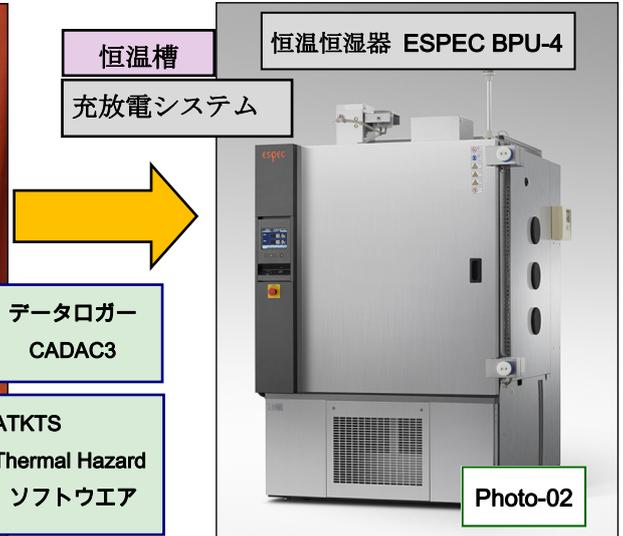


Technical Note テクニカルノート LIB-10/1 2019-04-30

Title: 18650リチウムイオン電池 LIBCaL_18650 HFSモジュール



Photo_1 : 3ch_18650_HFSモジュール筐体



恒温槽

恒温恒湿器 ESPEC BPU-4

充放電システム

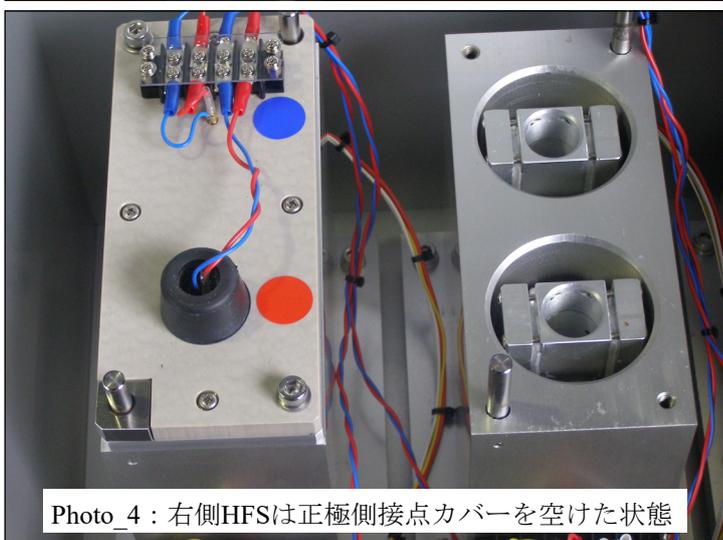
データロガー
CADAC3

ATKTS
Thermal Hazard
ソフトウェア

Photo-02



Photo_3 : HFSモジュール筐体の扉を開けた状態



Photo_4 : 右側HFSは正極側接点カバーを空けた状態

HFSとはHeat_Flow_Sensorの頭文字で熱流センサを意味します。18650_LIB用HFSモジュールは恒温槽に収納し、充放電システムに接続して、LIBの電気特性と同時に熱量データを測定するシステムです。お手持ちの恒温槽と充放電システム(Photo_02は充放電用恒温恒湿器 BPU-4 エスベック株式会社)などを組合わせて使用します。

充放電システムは通常、マルチチャンネルで複数の電池を接続し、電池温度が温度制御された環境で充放電します。CC、やCVモードで充放電時の電流・電圧を電池温度とともに測定します。

HFSモジュールは電池ホルダが熱流センサになっており、電流、電圧、電池温度、電池から発生する吸発熱反応の熱発生速度 mW を測定します。充放電時の電流・電圧の電氣的な接続は電池ホルダに準じた仕様になっています。

熱量測定は大きなヒートシンク構造を持つ伝熱式であるため、一般の電池ホルダより放熱し易い構造です。充放電電流が高レートでも電池ホルダに比較すると電池の温度上昇は抑制されることとなります。

電池の内部抵抗による発熱を無視できるように充放電電流を0.1CC(10時間率)など低レートで測定するため、充放電サイクルは1日周期での測定となります。

18650_LIBのように電気容量が2~3Ahある場合、充放電電流は0.2~0.3Aとなり、示差方式を採用したシステムでは温度変動による熱流信号ドリフトは非常に小さく、測定精度が問題になることはありません。



お手持ちの充放電システムの18650電池ホルダを3ch_HFSモジュールに交換することで、熱量測定機能追加が可能です。

PalMetrics 株式会社パルメトリクス
〒357-0038 埼玉県飯能市仲町12-9 YKS飯能駅前ビル
電話 042--978-8655 FAX 042-978-8664

Technical Note テクニカルノート LIB-10/2 2017-10-03

Title: 18650_リチウムイオン電池_3ch_LIBCal_18650の構造とCp測定

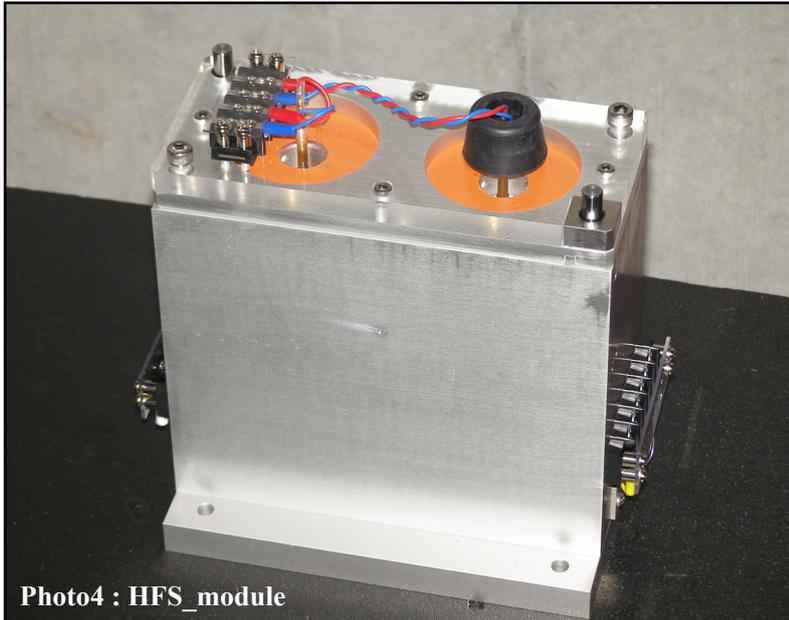
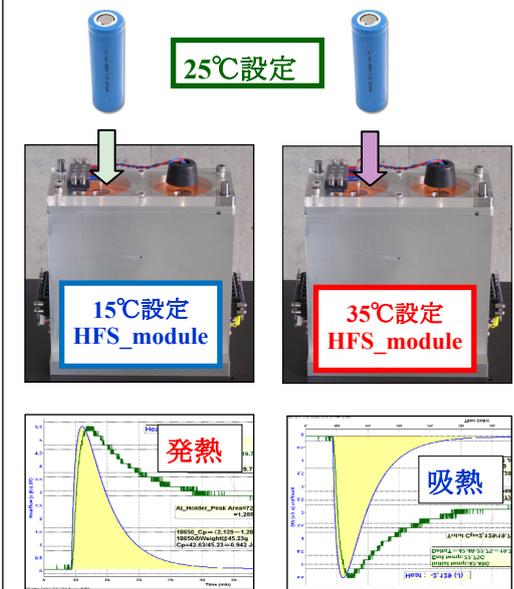


Photo4 : HFS_module



電極部接点

HFSモジュールによる18650の落下法Cp測定



15°Cの恒温槽にHFSモジュールがセットされています。そこで室温25°Cで均熱化した18650LIBをHFSモジュールに投入します。18650_LIBが15°Cになるまで**発熱ピーク**が検出されます。この発熱量 ΔH が360Jとして得られたとします。この発熱量 ΔH (J)を温度差 $35.0-25.0=10.0^\circ\text{C}$ と18650_LIBの重量(g)で除算すれば C_p は $C_p=360(\text{J})/10.0\text{K} \times 40.0\text{g}=0.90 \text{ J/gK}$ となります。同様にHFSモジュールを35°Cの恒温槽にセットし、そこで室温25°Cで均熱化した18650LIBをHFSモジュールに投入します。18650_LIBは35°Cになるまで**吸熱ピーク**が検出されます。この吸熱量 ΔH が358Jだとします。 C_p は $C_p=358(\text{J})/10.0 \times 40.0\text{g}=0.895 \text{ J/gK}$ となります。

このようにHFSモジュールは充放電プロセスの吸発熱量が測定だけでなく落下式比熱測定の手法を使えば18650~21700_LIB比熱測定が可能です。テクニカルノートLIB_9の“電池まるごと比熱測定”はSuperCRC小型反応熱量計を利用していますが、これを18650_HFSモジュールに置き代えてのCp測定が可能です。



3ch_18650熱流センサモジュールはSuperCRC、C80熱量計など汎用機と違って放電プロセスの吸発熱反応の専用熱量計です。
 Photo_5は18650_LIBの電流電圧接点の状態が確認できるように上蓋カバーは透明アクリル樹脂です。負極側接点にはスプリング押し上げ機構があり、電池を収納した後、上蓋カバーの正極側接点で18650_LIBを押し込む構造です。
 電気接点はSankei EngineeringのCP,CPMシリーズを使っています。

- ① HFSモジュールは電池ホルダーのように充放電システムとの接続が容易になっています。18650セルをHFSモジュールに差し込むだけでセットアップ完了できます。
- ② 測定効率向上のためにマルチチャンネル化
 測定が1点1日単位の長時間測定になるため、スループット向上のため3ch~8chチャンネル化に対応できます。
- ③ HFSモジュールを使って落下法による比熱測定が可能です。
 18650タイプはLIBの中で唯一、業界標準のサイズでしたが高容量化の流れにより20700_LIBや21700_LIBが登場しています。これに伴い円筒形電池においてもHFSモジュールの口径を20700や21700タイプを含めて3種類のサイズを用意しています。



落下法によるCp測定は室温で均熱化した18650_LIBサンプルを投入すれば操作が楽で、かつ測定精度の向上が期待できます。

Technical Note テクニカルノート LIB-10/3 2017-10-03

Title: 18650リチウムイオン電池 HFSモジュールのジュール熱校正



HFSモジュールの熱流感度校正は測定目的に応じてさまざまな抵抗値の Dummy Heaterを提供します。

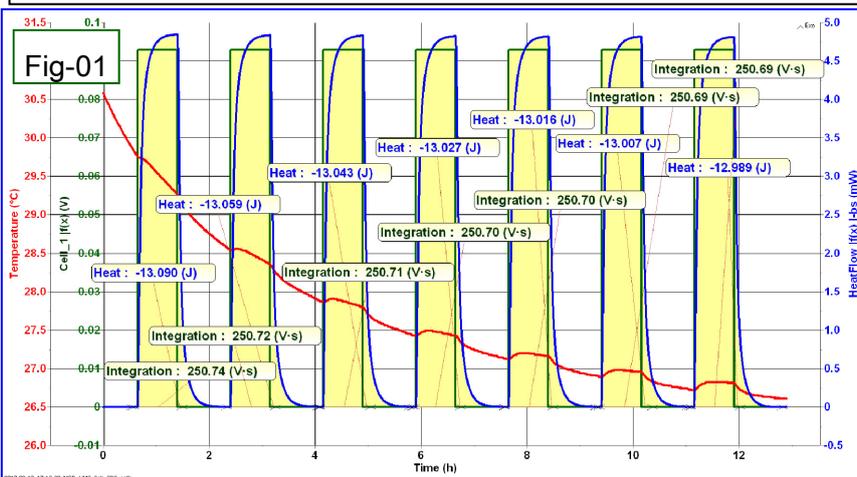
発熱体が18650ケース内にビルトインされているのでDummy_HeaterをHFSモジュールにセットするだけでジュール熱校正が可能です。

発熱体抵抗値456Ωの場合、印加電圧を4.56Vにすれば電流値が0.01Aとなり、45.6mWの発熱速度になります。

数Wの大きな発熱を想定するならば抵抗値10Ωで印加電圧を5Vにすれば電流が0.5A、発熱速度は2.5Wとなります。

2032コイン電池用HFSモジュールもコイン電池サイズのDummy_Heaterが用意されています。

HFSモジュールのジュール熱校正は18650,20700の形状のDummy_Heaterが標準装備されています。ジュール熱供給用の電源は充放電システムを使います。Dummy_Heaterに投入する電圧・電流、投入時間・RESET時間などは充放電システムの制御プログラムで設定します。ラミネートセル用ジュール熱校正ヒータはラミネートセルにフィルムヒータを貼り付けDummy_Heaterとします。



ジュール熱校正を行うには

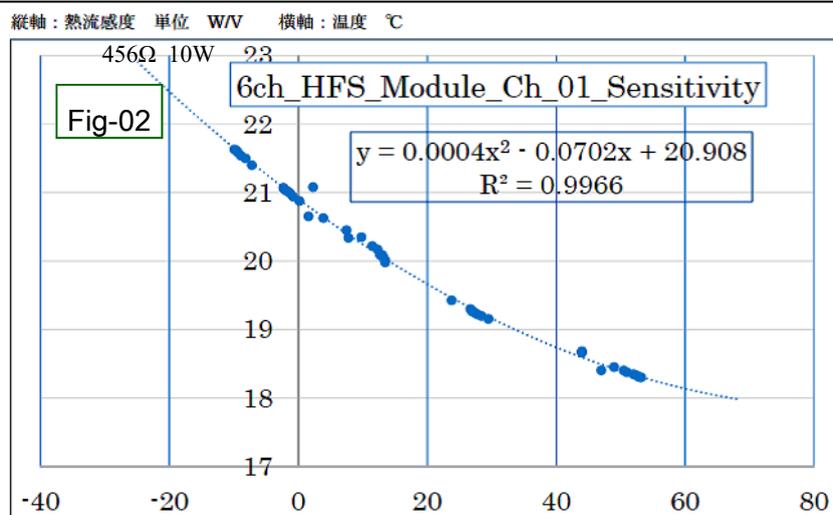
- ① HFSモジュールを恒温槽にセット
- ② 18650用ジュール熱ヒータを各Chにセットします。
- ③ 充放電システムで所定の電流値のON/OFF時間を設定します。

Fig_01例は通電ON時間_45min、OFF時間60minとし、投入電力を92.9mWに設定、各ステップの45min_2700sで250.8Jのジュール熱を投入しています、それに伴う熱流信号がピーク位置で約4.8mVとなりました。単純に言えば92.9mWが4.8mVに相当するので感度は $S=92.9/4.8=19W/V$ となります。

正確に熱流感度 Sを求めるには発熱ピーク(青色曲線)積分値13.00(V·s)と緑色曲線の矩形波のジュール熱・積分値250.7W·sをそれぞれ求め、この値の比が感度になります。

恒温槽は等温である必要は必ずしもありません。恒温槽温度を0.5°C/時間ぐらいのゆっくりした昇温速度で制御できるならば、連続してさまざまな温度における感度を求めることができます。

Fig_02は低速温度モードで得られたもので、熱流検出感度の温度依存性を示します。このパラメータをAKTSソフトウェアの熱流感度入力項に関数式でセットすれば、-20°C ~ 60°Cの範囲でHFSモジュールのmVが発熱速度mWに換算されます。

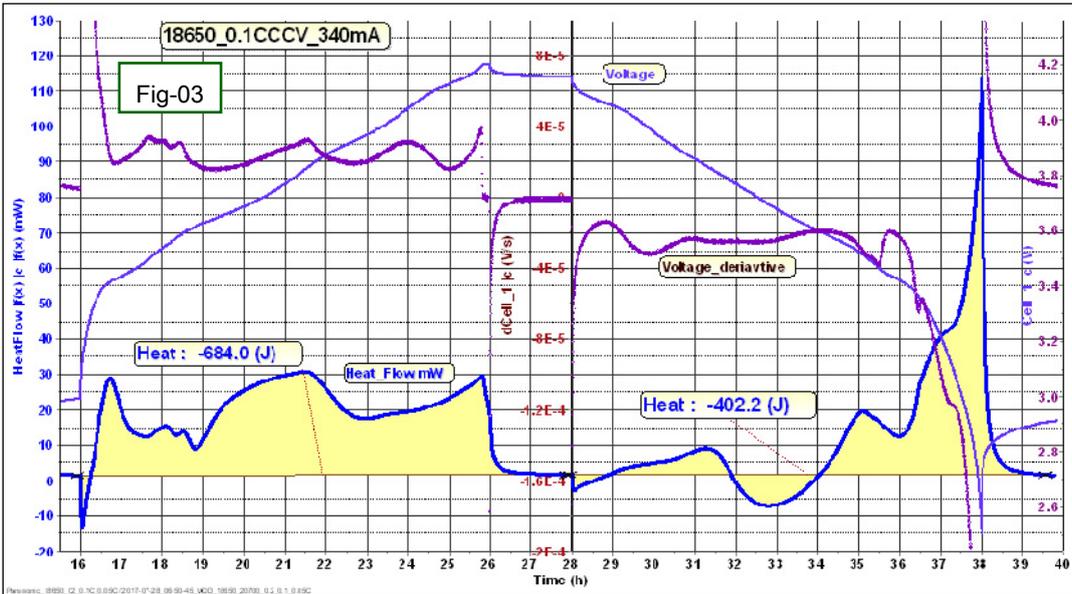


A6,A4サイズのラミネートセルや角型、円筒形電池の18650,20700,21700タイプ、2032コインセルなどさまざまなシステムの提供が可能です。

Technical Note テクニカルノート LIB-10/4 2017-10-03

Title: 18650リチウムイオン電池の充放電プロセスの熱測定例

Fig-03: 18650_3400mAh 0.1CCCV 充放電プロセス (時定数補正なし)



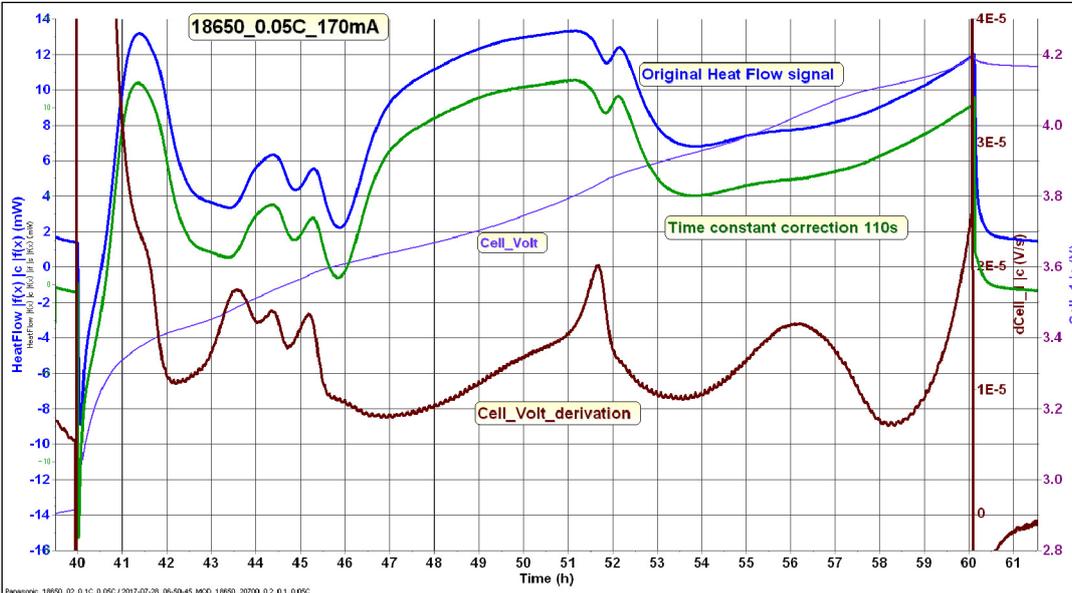
Fig_03は充放電中の抵抗発熱を小さくするため340mA_0.1CCで充放電を行った。

充放電時の発熱量は各々 684.0J 402.2Jとなりました。測定時間は長時間となるので測定効率を良くするには数個の電池を同時測定可能なマルチチャンネル化が必須です。

熱流センサは18650の円筒面を取囲む構造で時定数が低く、熱流信号の遅れが低くなっています。

電池電圧微分曲線と熱流信号を対比するとそれぞれの発熱ピークと良く相関しています。

Fig-04: 18650_3.4Ah 170mA_0.05CCCA 充電プロセス熱流測定 時定数補正110sec



Fig_04は電流をさらに低い170mA_0.05Cで測定しました。充電時発熱量506.3J

時定数補正の有無により熱流信号がどの程度変化するかを表示しています。充電開始直後の吸熱ピーク付近だけは変化していますが他の部分の熱流信号は変化なしです。

0.1CCや0.05CCの低い電流値の熱流信号はとくに時定数補正をしなくてもよいことがわかります。

0.1CCと0.05CCの熱流信号と電圧微分信号を比較すると充放電プロセスにおける可逆性反応が検出されていることがわかります。

このテクニカルノートでは充放電システムで電池電圧と充放電容量の情報に加え、充放電中に起る電池の吸発熱反応について、電流値を0.1CCや0.05CC電池の内部抵抗による抵抗発熱を低くした状態での測定例を紹介しました。

新品のLIBと充放電回数の多い劣化したLIBでは発熱量や発熱曲線のプロファイルが変化していることが検出可能であり、寿命・劣化の評価データとなります。

さらに熱流検出モジュールに安全対策を施せば、急速充放電プロセスや熱安全性評価に類する過充電プロセス、外部短絡による発熱測定も可能です。



LIB_18650