

Technical Note テクニカルノート No.LIB-03/1 '14-09-30

Title: ラミネート・セルの比熱測定



ラミネート・セルと似た形状としてレトルト食品の“ボンカレー”がある。レトルト食品を封入している袋のことをレトルトパウチ(以下、パウチ)と呼ぶ。パウチは、一般的に食品側にはポリプロピレン、外側にはポリエステル(PET)といった合成樹脂やアルミ箔を積層加工(ラミネート加工)したフィルムで出来ている。

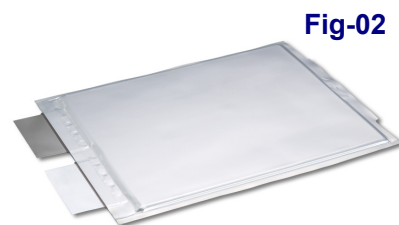
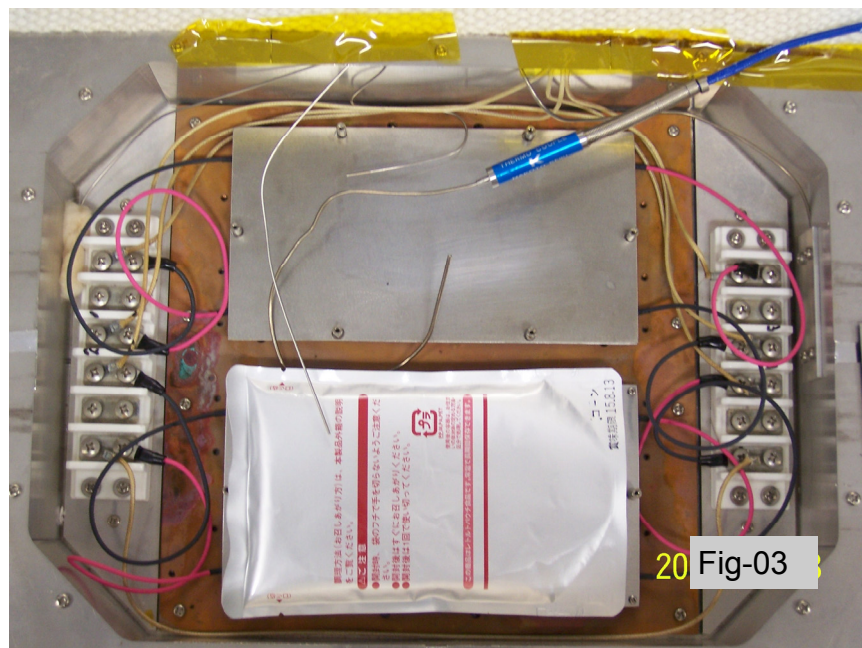


Fig-01はレトルト食品の代表格「カレー」、右は「コーンスープ」のレトルトパウチです。Fig-02は日産自動車のEV「リーフ」に採用されたラミネート型電池セルです。

出典は eetimes.jp/ee/articles/1206/06/news104.html#_sp_120606nec_gsyuasa_01.jpg

車載用ラミネート型電池セルは機密事項が高く、一般市場から入手することは不可能です。そこで「コーンスープ」レトルトパウチをラミセルに見立てて比熱を測定してみました。レトルトパウチのサイズは100mm×160mmあり、3L-DSCの検出器よりもわずかに大きいですがのりしろの溶着シール部分を折り曲げることによりぴったりと熱流検出器サイズに収めることができました。



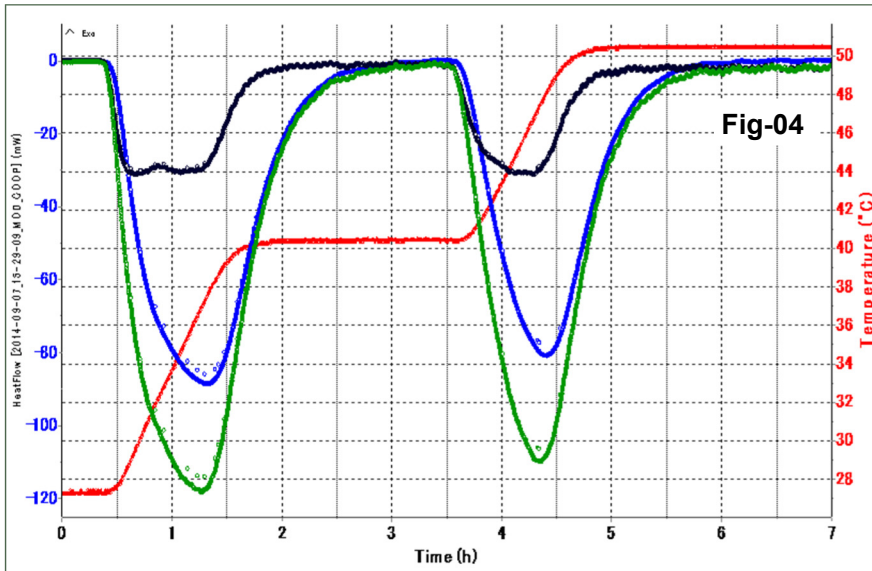
使用したDSCは3L-DSC(タブレットサイズ・ラミセル対応)です。測定サンプル側にコーンスープ・レトルトパウチ(129g)をセットした後、上から同サイズのSUS板(厚さ1mm 168mm×90mm,重量55.9g)で熱流検出器を押付け、固定した。基準サンプル側はSUS板のみをセットした。

測定サンプル温度はレトルト・パウチ上面に1.6mmφ熱電対をカプトンフィルムテープで張り付けた。

試作開発したラミセル専用DSCは40mm×40mm、名刺大サイズ、タブレットサイズ、A4サイズ、および2032タイプコイン電池専用の5種類である。車載用ラミセルのサイズは未だ規格化されておらず、希望サイズの熱流検出部を特注対応で設計・開発を行っています。

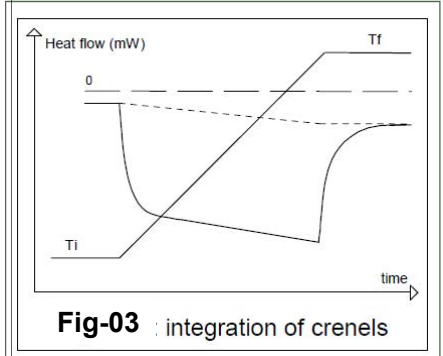
Technical Note テクニカルノート No.LIB-03/2 '14-09-30

Title: ラミネート・セルの比熱測定



mgサンプルで測定する通常DSCと違って、数gのサンプルで比熱容量を測定するにはBy-Step法が使用される。Fig-03に示すように温度T1から一定昇温速度で温度T2まで加熱し、そこで等温保持する。この場合昇温速度は0.10K/minとした、測定サンプルが239gあるので、昇温速度は遅くする必要がある。通常、基準サンプル側は空とするがこの測定ではレトルトパウチ下面が熱流検出器の接触状態を良好とするためにフラットになるようにSUS板で押さえている。このSUS板を基準サンプル側にもセットしている。

Fig-04の緑色曲線(Signal1)は測定サンプルとSUS板側熱流信号、黒色曲線 (Signal2)はSUS板側熱流信号で、SUS板単独の比熱Cpを示す。レトルトパウチのみのCp比熱を示す青色曲線はSignal1-Signal2であり、差引計算はCalistoソフトウェアのF(x)計算機能で処理される。



原理図Fig-03はSETARAM社テクニカルノートNo.49のイラストより転載

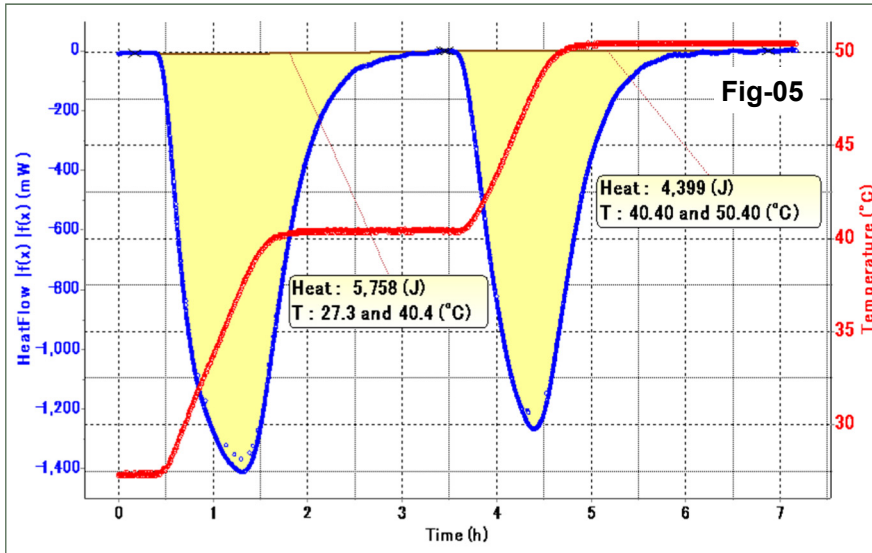


Fig-05がSignal1-Signal2で得られた熱流曲線である。最初の吸熱ピークのT1-T2温度差は13.1°Cである。得られた総吸熱量5758Jを試料重量129.5gと温度差13.1°Cで除算すれば 比熱Cp が得られる。

「コーンスープ」/レトルトパウチ・パッケージの成分表によれば内容量125g 水分93g その他 澱粉、コーンスターチ、脂質、炭水化物、塩分、灰分の合計が 31g レトルトパウチ容器 6gで合計129.5g(実測値)であった。

水分以外の食品31gの比熱を1.5J/(g・K) 容器(主成分PPとPE)をポリプロピレンの比熱2.0J/(g・K)とすれば全体の比熱容量の推定値は おおよそ 389.7+46.5+12.0=448.2J/K と推定される。測定結果は

$$C_p (27.30^{\circ}\text{C}\sim 40.40^{\circ}\text{C}) = 5758\text{J}/13.10\text{K} = 439.5 \text{ J/K}$$

$$C_p (40.40^{\circ}\text{C}\sim 50.40^{\circ}\text{C}) = 4399\text{J}/10.00\text{K} = 439.9 \text{ J/K} \quad \text{とほぼ推定値の} C_p \text{ が得られた。}$$

ラミネートセルのことを研究開発現場で「ボンカレー」と呼称されることにヒントを得て、レトルトパウチ“まるごと”の比熱測定を行った。リチウムイオン電池の特性値としてCp比熱測定は断熱上昇温度を予測する上で重要なパラメータである。

Technical Note テクニカルノート No.LIB-03/2 '14-09-30

Title: ラミネート・セルの比熱測定

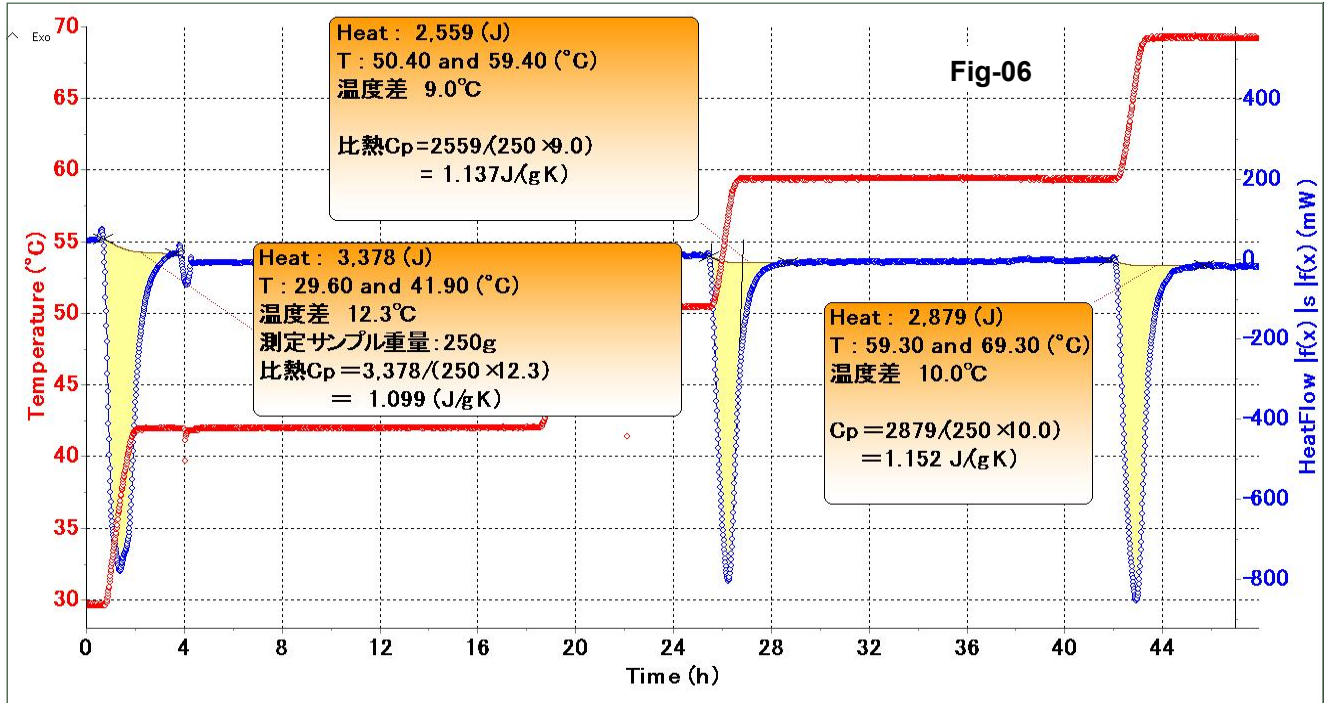


Fig-06はタブレット端末の予備バッテリーとして使用する電池容量10A 出力5Vのリチウムイオン電池のCp (比熱容量)を電池まるごと測定した。最初は29.6℃～41.9℃まで0.10K/minで升温しその後等温保持する。熱流信号を十分に安定化させるために測定時間は4～5時間程度必要となる。その後50.4℃～59.4℃および59.3℃から69.3℃とBy-step法で3回の測定を行った。測定結果の下表に示す。測定精度を検証するには測定サンプルと同一サイズで比熱が1.00 (J/gK)となるような標準試料での実測値と比較する。

温度範囲	総吸熱量	平均比熱(J/g K)
29.6~41.9℃	3,378J	1.099
50.4~59.4℃	2,559J	1.137
59.3~69.3℃	2,879J	1.152

電池サイズは72mm×115mm×20mm,重量は250gであり レトルトパウチ食品と同様に大きなサイズである。電池内部には充電回路やUSBコネクタやプラスチック筐体などあり、リチウムイオン電池のラミネートセルのものではない。しかし電池パッケージの比熱容量Cpを“電池まるごと”簡便に測定できることは意味がある。

リチウムイオン電池は自己放電の大きさを自己放電中に発生する発熱反応から測定することが可能である。測定結果によれば50℃付近で自己放電による発熱速度は約10mWレベルであり、24時間で800～900Jの発熱量であり、200日前後で電池容量が無くなることを意味する。