
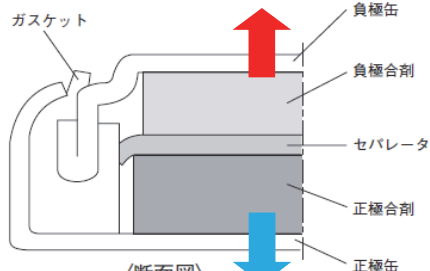


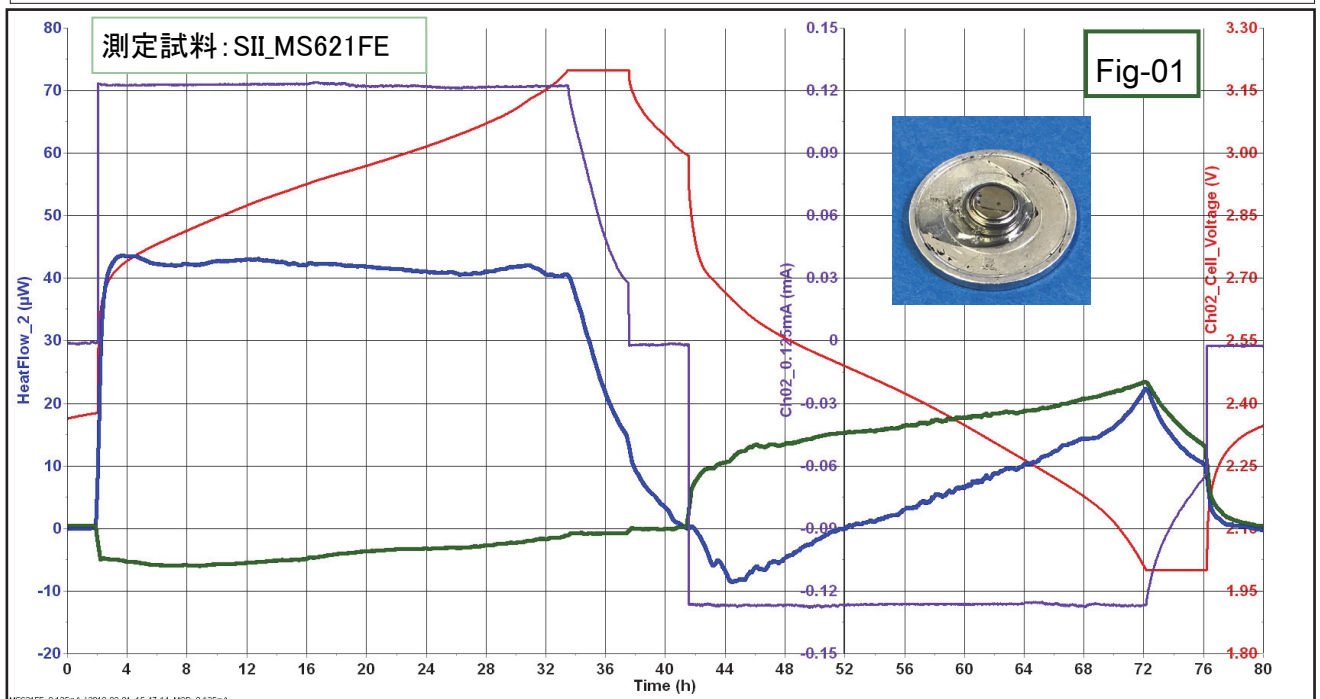
# Technical Note テクニカルノート LIB-17 2019-02-06

**Title: 充放電プロセスの正極と負極のそれぞれの吸発熱反応を検出します。**

クオーツウオッチの発展とともに成長してきたマイクロ電池にMS(マンガン・シリコン)リチウム二次電池があります。高容量シリコン酸化物が負極、リチウムマンガン複合酸化物が正極に採用されています。市販されているリチウムイオン電池(2次電池)では最も小容量です。新開発のコイン電池用充放電プロセス熱量計(特許申請中)を使ってMS621FEを測定しました。この熱量計はサンドイッチ構造の熱流検出により、セルの正極と負極の両面それぞれの熱流信号を検出することができます。電池の正極と負極は同じ反応ではなく、正極側と負極側それぞれの吸発熱信号曲線の違いを検出することができます。

<p>Photo_1</p>  <p>直径 6.8mm</p>	<p>公称電圧: 3V</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・ 充電電圧: 2.8~3.3V (標準3.1V)</li> <li>・ 公称容量: 5.5mAh</li> <li>・ 標準充放電電流: 0.015mA</li> <li>・ 最大放電電流(連続): 0.25mA</li> <li>・ 直径×高さ: 6.8mm×2.1mm</li> <li>・ 質量: 0.23g</li> </ul>	 <p>ガスケット</p> <p>負極缶</p> <p>負極合剤</p> <p>セパレータ</p> <p>正極合剤</p> <p>正極缶</p> <p>〈断面図〉</p>
------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

Fig\_01: マイクロ電池の充放電プロセス (0.125mA CCCVモード) の吸発熱曲線



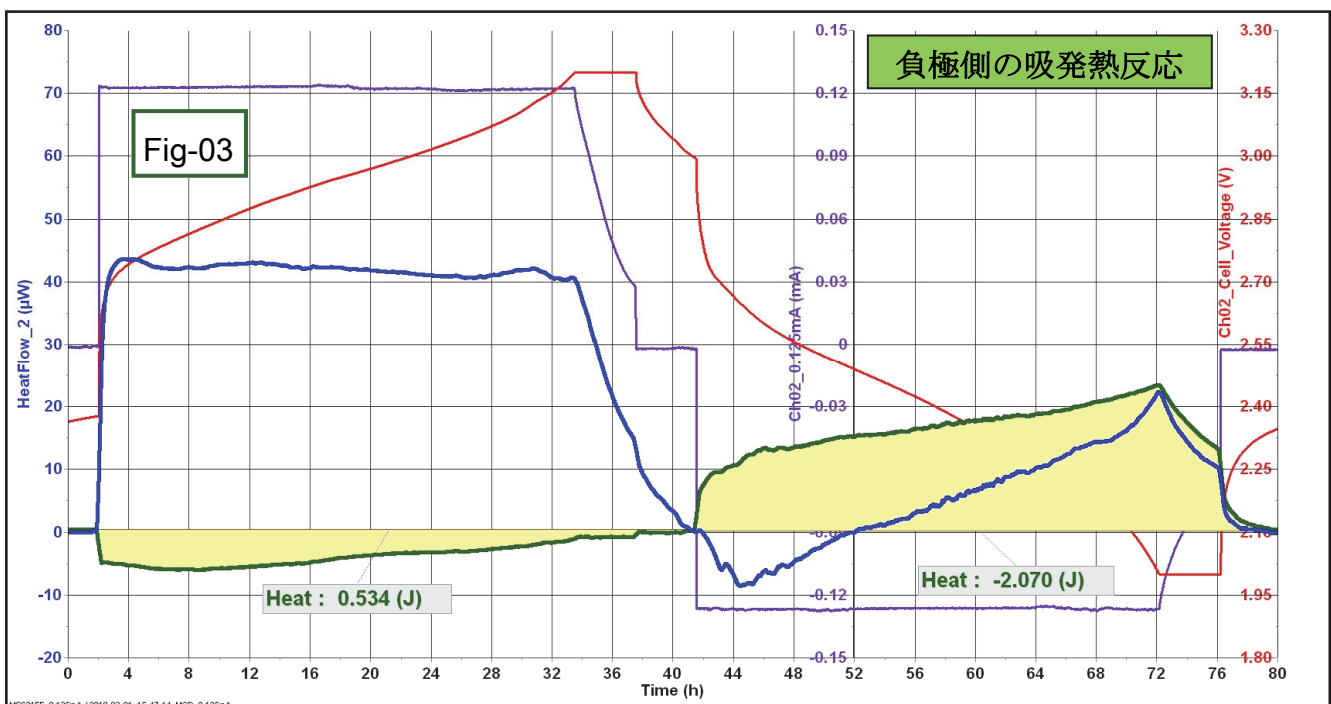
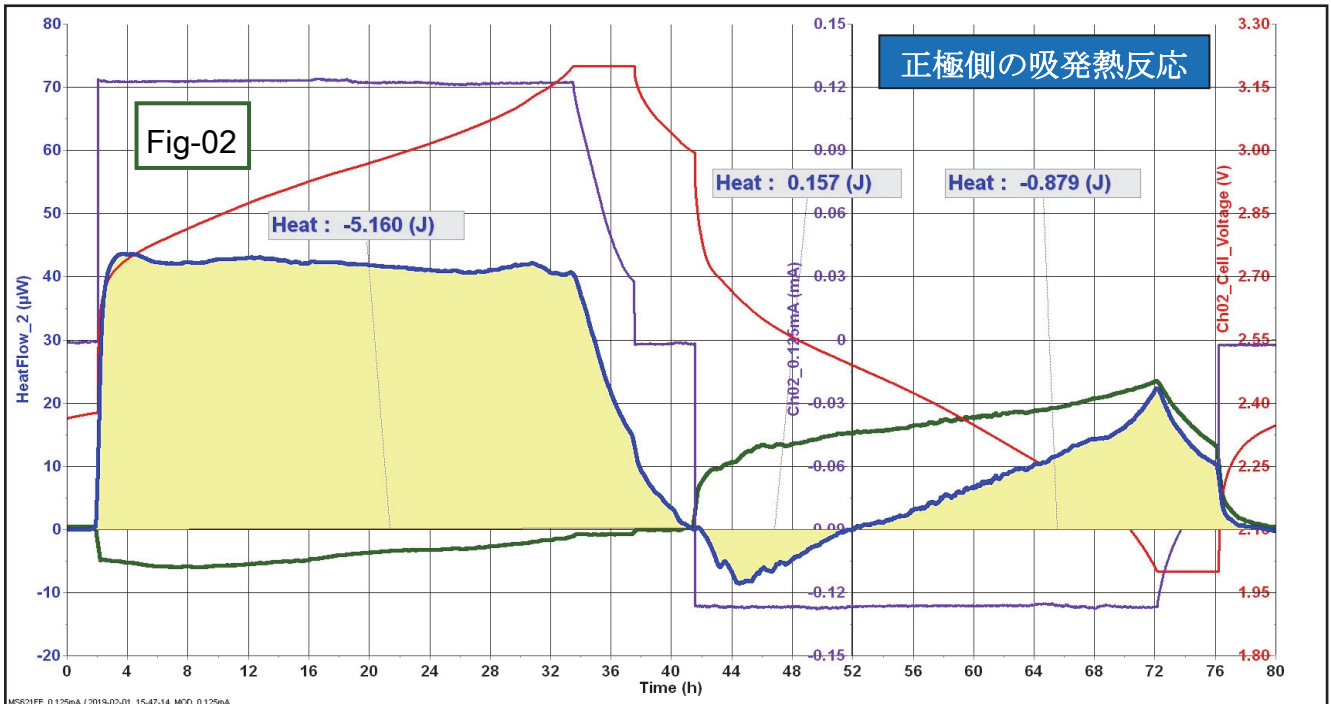
放電電流0.125mA\_CCCVモードの放電プロセスにおける熱量測定です。青色曲線が正極側、緑色曲線が負極側の熱流信号です。コインセル両極から発生した熱流信号は正極と負極では異なることが判ります。正極側は放電時に発熱反応、充電時に吸熱反応、一方の負極側は放電初期は吸熱反応、充電時には概ね発熱反応です。正極側と負極側の熱流信号は放電時と互いに逆転する様子が良く検出されています。正極と負極では充放電時に生ずる反応式は異なっていることを示す正極側と負極側の熱流信号を同時に検出できる熱量測定はモデルLIB\_Cal\_2032で初めて測定可能になりました。市販リチウムイオン電池は正極・負極が積層構造のため充放電プロセスにおける両極の熱反応が相殺されるので正極側と負極側の熱流信号はほぼ同じ波形になります。(この事例は3ページに示します。)

リチウムイオン電池は正極と負極が積層構造である場合、正極と負極から発生した熱は平均化され、正極と負極の発生熱量は明確に分離できません。MS621FEは正極・負極が単一構造のため、それぞれの熱流信号が分離しています。

# Technical Note テクニカルノート LIB-17 2019-02-06

Title: 充放電プロセスの正極と負極のそれぞれの吸発熱反応を検出します。

Fig-02 : 正極側の吸発熱反応 (青色曲線) Fig\_03 : 負極側の吸発熱反応 (緑色曲線)

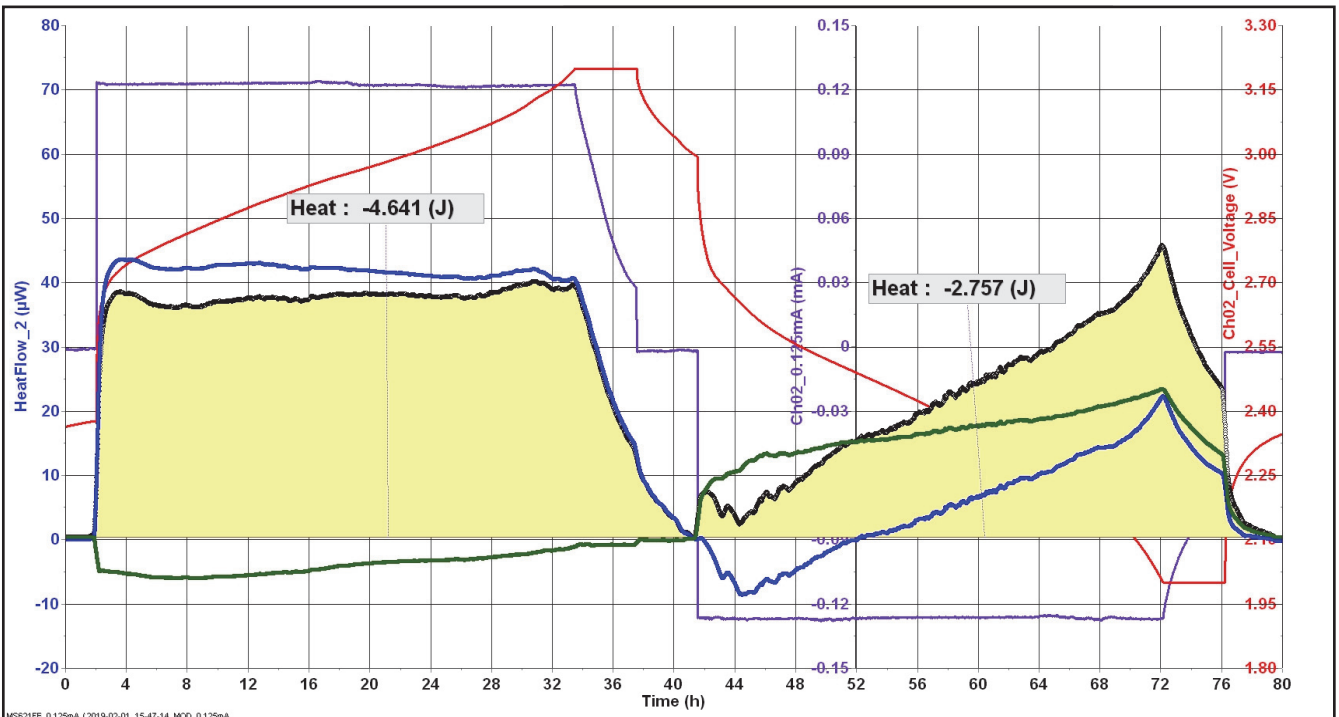


Fig\_02の青色曲線(正極側熱流信号)とFig\_03の緑色曲線(負極側熱流信号)の熱流信号をそれぞれピーク積分しています。充放電中の正極側と負極側はインターカレーション(intercalation)反応の可逆反応に起因することから、発生する吸熱反応もお互いに相反する反応が起きていると思われます。コイン電池の正極側と負極側の熱流信号を同時に測定できる熱量計はサンドイッチ構造の採用により可能になりました。コイン電池同様にラミネートセルも電極位置を工夫すれば測定が可能です。小さなセルは一円玉サイズの金属円板上に貼付けて測定すると安定した熱流測定データが得られます。LIBCal\_2032の感度は0.2µW,数10µWの吸発熱変化を数日単位の長期間スケールで測定することができます。

# Technical Note テクニカルノート LIB-17 2019-02-06

Fig-04 : MS621FE (5.5mAh) 0.05C相当\_0.125mA充放電サイクルにおける正極+負極の吸熱熱曲線

Fig-04



正極側の青色曲線と負極側の緑色曲線を加算した黒色曲線は正極と負極が発生する吸発熱反応の合計です。2回目充電プロセス4.64J、放電プロセス2.76Jの発熱が検出されています。電池全体としては発熱しているのですが、正極と負極では熱流信号は裏腹のように異なっています。

Fig-04 : LIR2032 (40mAh) の0.075C相当\_3.0mAの充放電サイクルにおける正極と負極の吸熱熱曲線

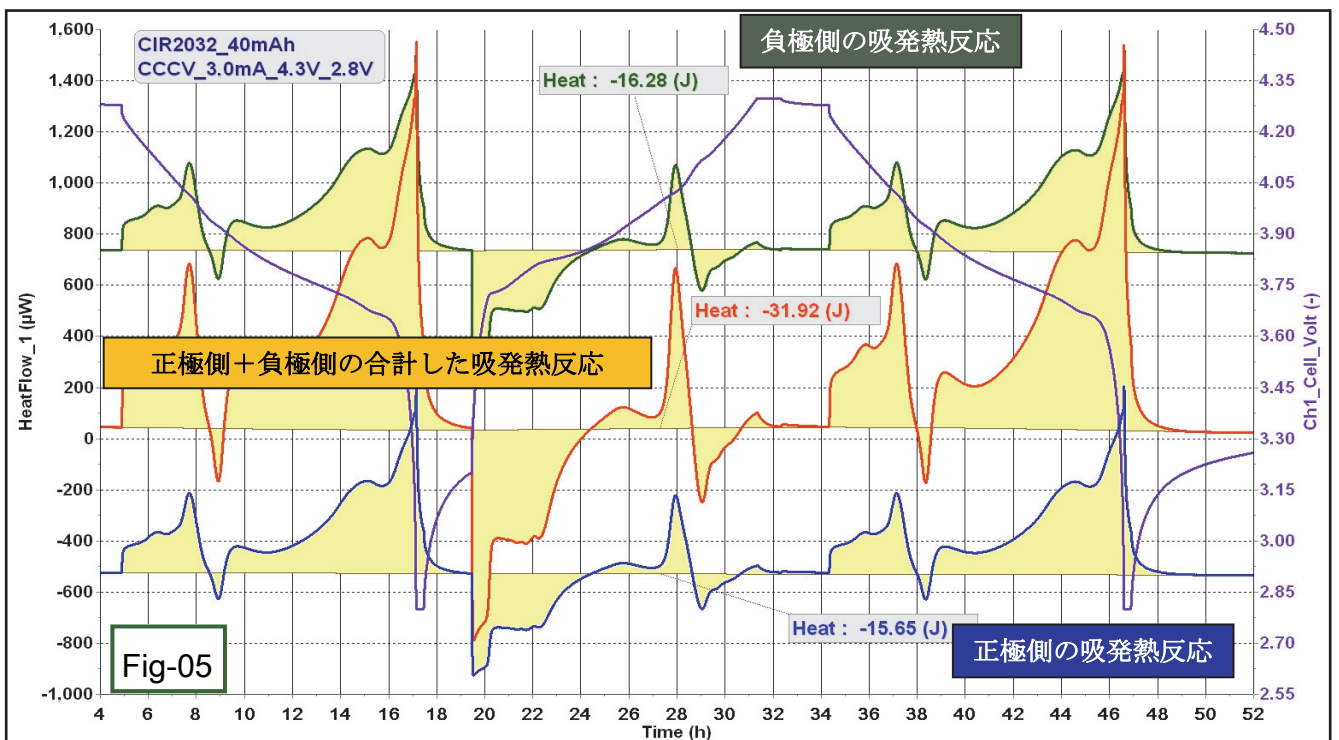


Fig-05

市販のLIR2032の2次電池は40mAhと容量が大きく、発生する熱が大きいため測定が容易です。Fig\_01の例と同じく、青色曲線が正極側、緑色曲線は負極側の熱流信号です。オレンジ色曲線は緑色曲線+青色曲線の合計です。LIR2032は正極と負極が積層構造になっており、コイン電池の表裏の熱流信号はほぼ同じとなるので、LIR2032では表裏の差が検出されません。



# Technical Note テクニカルノート LIB-17 2019-02-06

Title: 充放電プロセスの正極と負極のそれぞれの吸発熱反応を検出します。

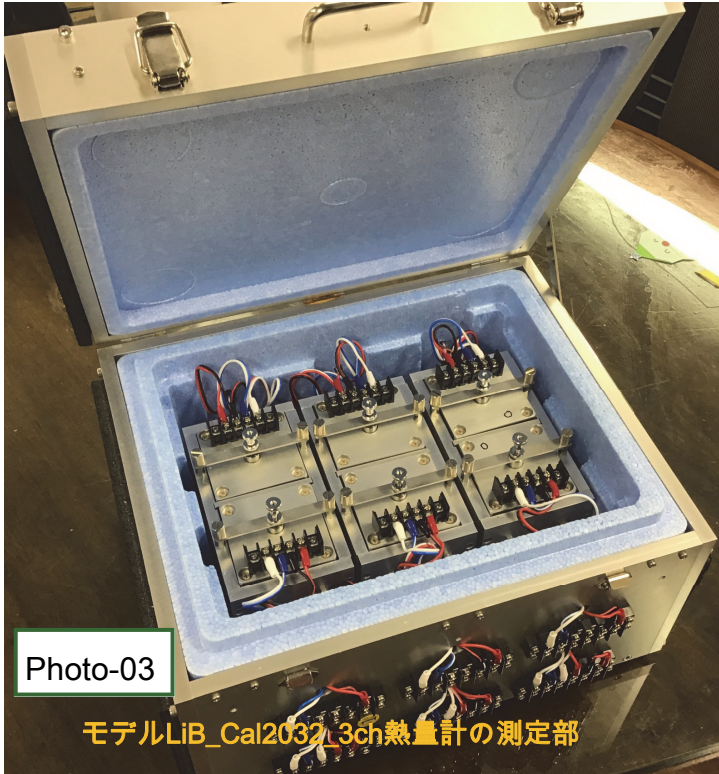


Photo-03

モデルLiB\_Cal2032\_3ch熱量計の測定部

Photo\_03はモデルLIBCal\_2032\_3ch 熱流測定システムの本体内部です。検出感度 $1\mu\text{W}$ レベルのいわゆるマイクロカロリメータです。3組の熱流検出部は保温ケースに収納し、さらにPhoto-04、05の断熱箱に収納されます。熱流測定は $-20^{\circ}\text{C}\sim 60^{\circ}\text{C}$ のある等温条件で測定するため、ILE-800 (恒温槽) に収納されます。ILE-800恒温槽の温度制御精度は $\pm 0.2^{\circ}\text{C}$ ですがLIBCal\_2032の測定サンプルは $\pm 0.05^{\circ}\text{C}$ です。熱流測定システムは充放電システム、データロガーに接続します。すでに充放電システムや恒温槽を使用されている場合、既存システムを利用することも可能です。このシステムは試料サイズが2032型コイン電池ですが、他にA6サイズ~A4サイズ、円筒型、角型サイズは

LIBCal\_A6  
LIBCal\_A5  
LIBCal\_A4  
LIBCal\_18650 (20700,21700を含む)  
で対応可能です。

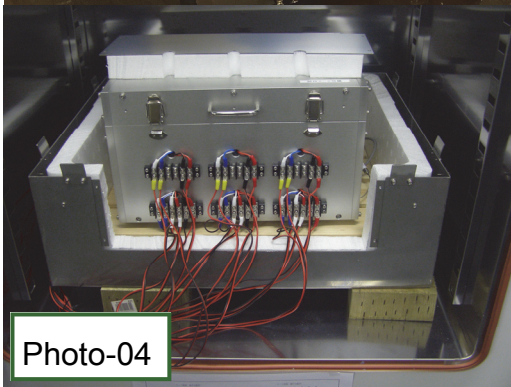


Photo-04

LiBCal2032用断熱箱



Photo-05



恒温槽 ILE-800

充放電システム 4ch  
Electro\_Field EF-7100P  
データロガー 40ch  
江藤電機\_CADAC3  
恒温槽  $-20^{\circ}\text{C}\sim 60^{\circ}\text{C}$   
ヤマト科学 ILE\_800  
データ解析ソフトウェア  
AKTS\_Thermak\_Hazard

Photo-04

モデルLIB\_Cal2032\_3chは試作評価セルなど数mAhの極小容量電池を対象としています。このノートの測定セルは重量0.23gのウェアブル用セルです。コインセルだけでなくラミネートセルもちょっとした工夫をすることで測定が可能です。

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