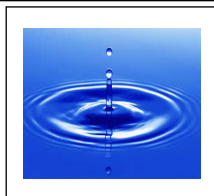


# Technical Note テクニカルノート LIB-15/1 2019-04-30

## Title: 比熱測定は充放電サイクル用熱量計LIBCal\_A5システムで測定可能

テクニカルノートLIB-07に掲載された比熱測定システムに代えて、車載用EVモジュールなど更に大きなセルに対応可能なシステムを設置しました。ラミネートセルに比較して厚みと重量が大きな角型セルでは熱量計の熱流信号の応答速度を改善し、測定時間の短縮化することが測定精度の向上に必要です。充放電プロセス用熱量測定システムの特許申請中の熱流検出構造を採用して熱流信号の時定数を50%短縮しています。言い換えると比熱測定モジュールCALIB\_A4は充放電プロセスの熱量測定システムをそのまま使用します。



Table\_01:Al板(A5052材) No.01~10\_1,589g と No.11~14\_2,208g の 実測 Cp 値と文献値 (0.90/gK 20℃ )

実験 No	測定終了 T2	ΔT = T1-T2	Cp J/(gK)	文献値比 0.90 J/gK
01	24.55	11.41	0.918	102.0%
02	25.30	11.24	0.882	98.0
03	25.29	11.28	0.878	97.6
04	24.43	12.10	0.890	98.9
05	21.36	16.27	0.913	101.4
06	25.28	10.84	0.855	95.1
07	25.07	11.14	0.871	96.8
08	25.20	11.50	0.856	95.1
09	25.20	11.48	0.882	98.0
10	25.53	10.88	0.879	97.7
11	25.40	11.05	0.870	96.7
12	25.52	11.39	0.892	99.1
13	24.66	11.87	0.860	95.6
14	25.49	10.67	0.879	97.7
平均			0.8802	0.0180 * 1

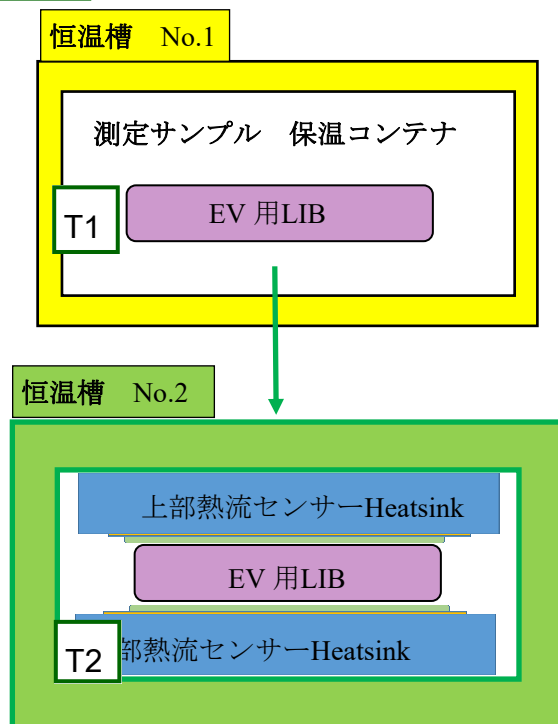
Fig\_01 :落下式熱量計の構造

テクニカルノートLIB\_07と比較すると、熱流センサーが測定セルをサンドイッチする設計になっている。大型セルになればなるほど、熱流センサーが測定セルを包込む構造が落下後のヒートシンクへの放熱量をより早く、正確に測定可能となる。

左表より1.5kgから2.2kgの大型LIBセルの比熱測定精度を推定することができる。

充放電サイクルの熱量測定システムを比熱測定システムとする場合、測定セルの移動とセットの手作業を自動化することで再現性精度を向上させることが必要となる。

Fig-01



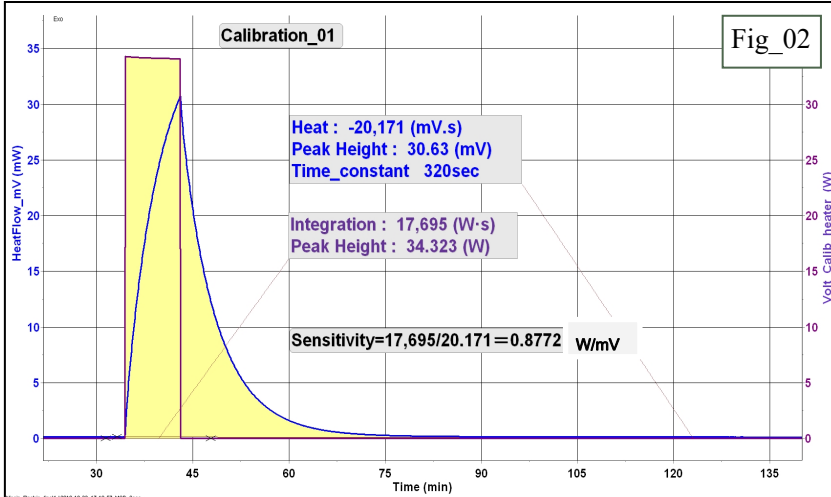
初期温度T1は測定サンプル温度  
 終点温度T2は測定終了時の測定サンプル温度  
 No. 1~No. 10は1589. 3gのアルミニウム標準サンプル  
 No. 11~No. 14は2208gのアルミニウム標準サンプル  
 熱流検出感度はFig\_02の0.8771w/mVを使用。  
 測定誤差の大半は①②と推定される。  
 \*1 はアルミニウム板の比熱測定14回の標準偏差である。  
 ① T1の測定サンプル温度を恒温槽から取出して移動し、熱流検出モジュールのセンサー部にセットするまでの間に放熱される量  
 ② T1温度を取出し時の温度と仮定してT1-T2の温度差を計算していること  
 ともに落下式熱量計の持つ課題である。

ジュール熱校正時の投入ジュール熱 J の適正值は  
 $J = \text{測定サンプルCp} \times (\text{測定サンプル重量}) g \times (T1-T2)K$   
 で設定する。  
 投入電力は投入直後の発熱ピークの1/2とする。

# Technical Note テクニカルノート LIB-15/2 2019-04-30

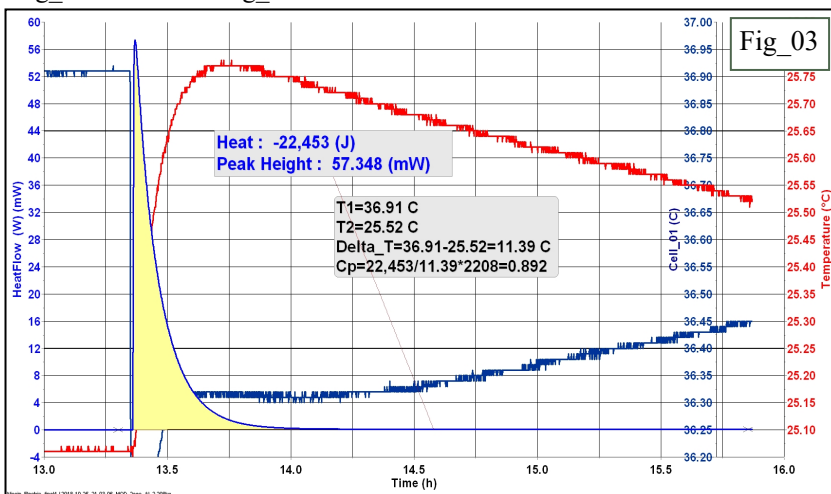
## Title: 比熱測定は充放電サイクル用熱量計LIBCal\_A5システムで測定可能

Fig\_02:ジュール熱校正による熱流検出感度 0.8772W/mV



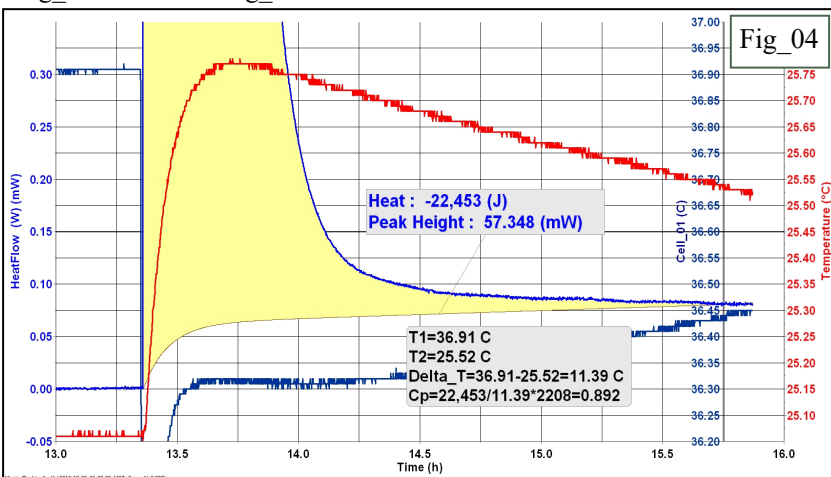
Fig\_02は厚さ36mmのAl板130×175mm重量2,208gに105Ωのフィルムヒータをセットしたジュール熱校正用ダミーヒータにより熱流検出感度を求めたものです。紫色曲線の矩形波形で17,700ジュールの電力量を投入時したときの熱流センサーからの熱流信号曲線(青色曲線)を表示しています。熱流検出感度Sは  
 $S = \text{投入ジュール} / \text{青色曲線ピーク面積}$   
 $= 17,695 \text{ W.s} / 20,171 \text{ mV.s}$   
 $= 0.8772 \text{ W/mV}$  となります。  
 LIB\_07の熱流検出感度の1/400ですが、大型セルの比熱測定では十分な感度が得られています。

Fig\_03 : Al板1589.3g\_基準サンプルの比熱測定 -4~60W



Fig\_03はAl板\_2,208gの比熱測定データです。T1-T2の温度差11.39°Cに対して57.348Wの発熱ピークが元のベースラインに1時間でほぼ戻ります。  
 Fig\_04で熱流信号感度を200倍に拡大すると微小発熱信号がさらに観測されています。このように落下法で測定される熱量信号ダイナミックレンジは60.00W~0.01Wと広く、熱量の測定精度や分解能は十分です。  
 落下法による比熱測定で系統的な測定誤差として大きいのは温度差です。

Fig\_04 : Al板1589.3g\_基準サンプルの比熱測定 -0.05~0.35W



リチウムイオン電池の比熱測定ではこの温度差を10~20°Cと設定します。温度測定の読取分解能が0.01°Cとすれば温度差が10.00°Cで0.1%の相対誤差が生じます。また大きな測定セルの温度分布があると推定されますが、どの程度のものかは推定できません。測定セルを恒温槽に収納して温度安定化する場合、少なくとも24時間必要であることが経験則で判明しています。そのため比熱測定では安定化時間はすべて24時間以上にしています。

落下式熱量計の測定精度に大きく影響するのが $\Delta T = T1 - T2$ の温度差です。 $\Delta T$ が大きくなると落下(移送)中に測定試料からの放熱が無視できません。そのため保温コンテナが非常に重要な機能となります。