

Technical Note テクニカルノート LIB-07/1R '2017-04-05

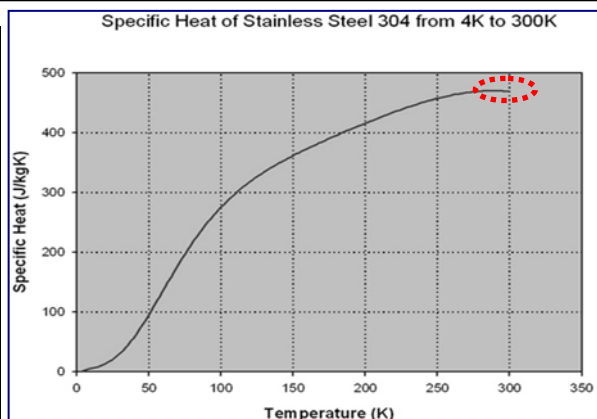
Title: 電池まるごと比熱測定 落下式熱量計

大容量・大型化したサイズセルのCp測定のため、熱流検出センサーを180mm×130mmサイズとする比熱測定専用モジュールを開発しました。測定原理はドロップ式カロリメータですが、水の温度上昇幅と水の比熱容量を利用する水当量式ではなく、サーモパイルにより測定サンプルからヒートシンクに熱移動する熱流検出するドライ方式です。



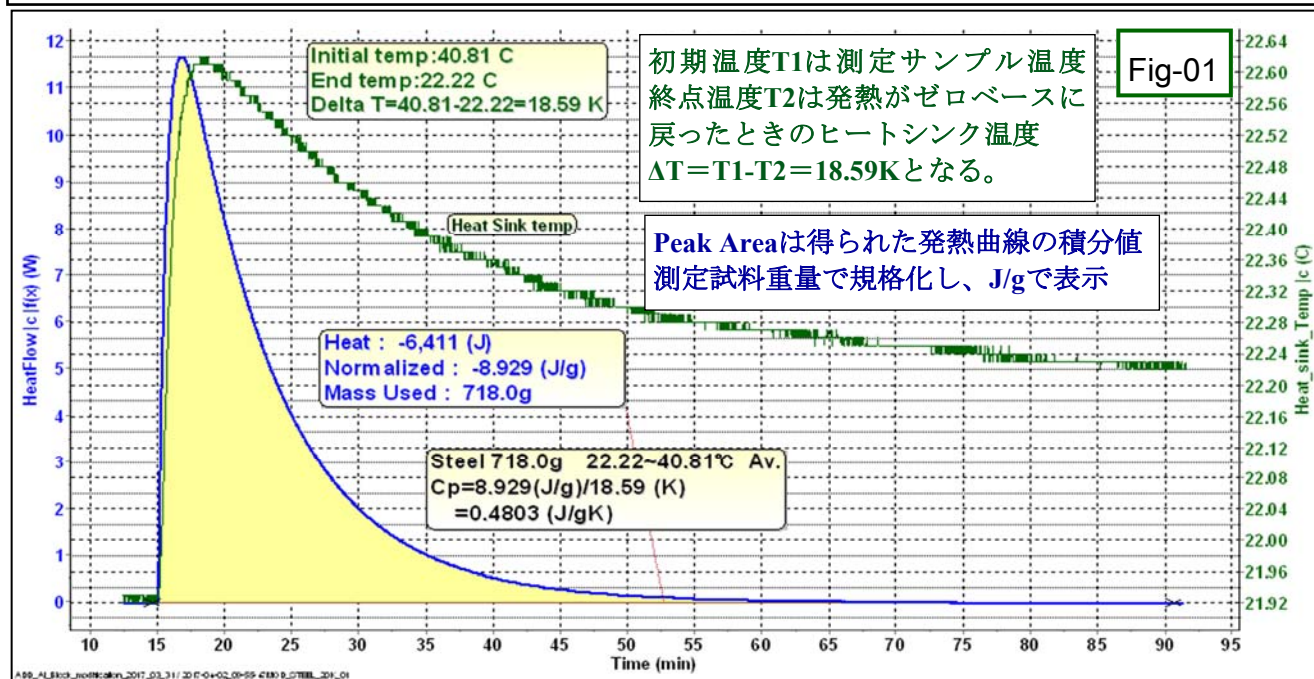
Table_01: 実験01~04のSteelの実測Cp値と文献値 (0.461J/gK 20°C) 出典[www://sanwa-ent.co.jp](http://www.sanwa-ent.co.jp)による。

実験 No	Peak Area	$\Delta T = T1-T2$	Cp J/(gK)	文献値比 0.461J/gK
01	3,319	10.76	0.469	101.74%
02	3,748	11.40	0.458	99.35
03	4,073	12.11	0.464	100.65
04	6,401	18.59	0.480	104.12
05	6,601	19.88	0.462	100.22
06	6,863	20.65	0.463	100.43
07	6,413	19.00	0.470	101.95
08	9,624	27.46	0.488	105.86
09	9,478	27.51	0.480	104.12
10	10,233	30.21	0.472	102.39
11	9,544	27.37	0.486	105.42



上図は鉄鋼の比熱の温度依存性の一般例
Table_01の結果から室温付近の平均比熱値が ΔT が大きくなると増大するように見える。

Fig_01: 実験05 Steel Plate サイズ 125mm×125mm 厚み6mm 重量718.0g の比熱容量測定データ



測定時間は鉄鋼板718.0g、温度差 ΔT が10Kで75min、20Kで110min、30Kならば150min程度になります。

Technical Note テクニカルノート LIB-07/2R '2017-04-05

Title: 電池まるごと比熱測定 落下式熱量計



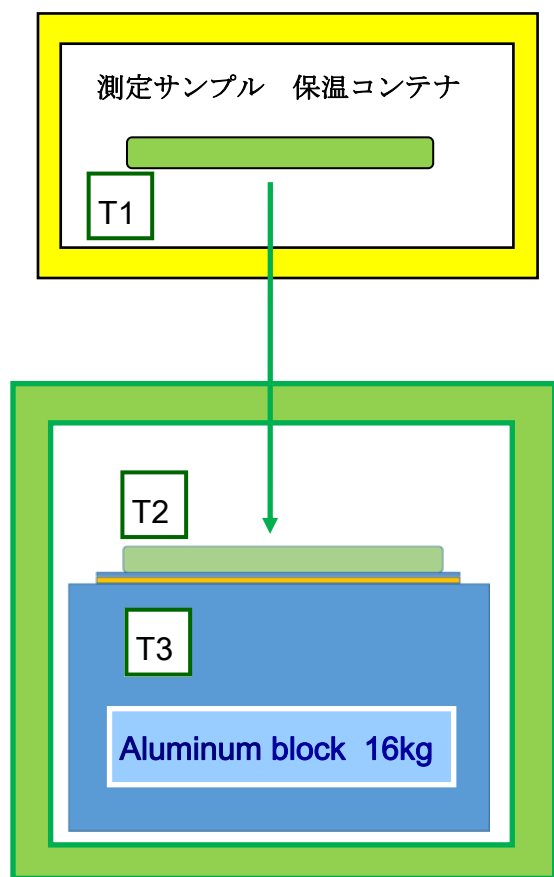
Photo01: LIB用熱量校正ダミーと熱流検出器

Photo1は熱流検出器上にLIB用ダミーセル(抵抗ヒータ)90*150mmがセットされた状態です。

熱流検出器の熱流感度校正はダミーセルに既知のジュール熱を投入し、熱流検出器から発生する熱流信号(Fig_03)の積分値(V・sec)と投入したW・secから熱流検出器1V当りの電力Wを算出します。Sensitivityの単位はW/Vです。比熱専用機の熱流検出感度は17.12W/V(室温付近)となっています。

このシステムは室温変動などの影響を受けないように断熱性のある保温箱に収納して使用します。

Fig_02:落下式熱量計の構造とCp算出方法



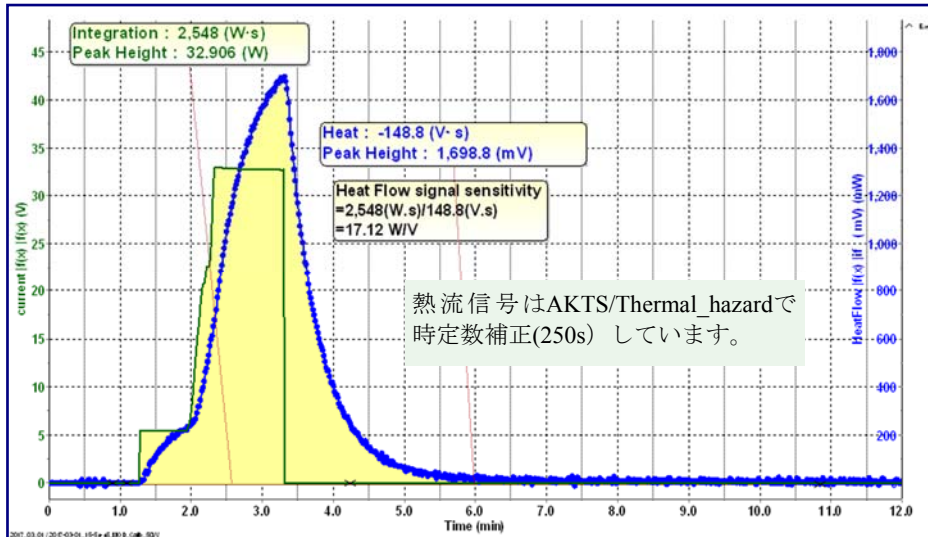
- 1) 測定サンプルを予めT1に加熱保温します。測定試料(緑色枠)は保温コンテナに収納し、これを恒温槽に入れて T1温度に安定化させます。
- 2) 測定試料(T1)を熱量計に移送して熱流検出モジュール(温度T3)上にセットします。測定試料はT2になります。
- 3) 測定サンプルの比熱Cpsと測定サンプル重量Wsの積算値にこの温度差 $\Delta T = T1 - T2$ を乗算した熱量 ΔHs が熱流検出モジュールのヒートシンクに移動します。
$$\Delta Hs = Cps \times Ws \times \Delta T \quad Cps = \Delta Hs / (\Delta T \times Ws)$$
- 4) Cpsを求めるにはHsと ΔT を測定して算出します。
- 5) 保温コンテナに収納した測定サンプルは移送中での放熱を最小限にすることができます。
- 6) 下部青色部分は熱流検出器とアルミニウム製ヒートシンク部を組合わせ重量が約16kgあります。青色枠上の黄銅色部分が熱流検出センサーでサイズが180mm×130mmです。
- 7) 高精度で測定可能な測定試料(ラミネートセルLIB)の最大熱容量はヒートシンク熱容量換算の1/16程度のアルミニウム 1kg相当を目安とします。
- 8) 測定サンプルの投入によりヒートシンクはT3からT2に温度上昇します。ただしT3-T2の温度差はT1-T2の温度差に比べると数%のレベルです。

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。 ΔT 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。

Technical Note テクニカルノート LIB-07/3R '2017-04-05

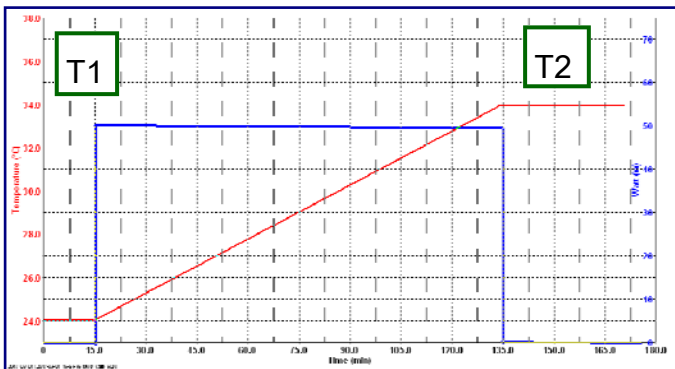
Title: 電池まるごと比熱測定 落下式熱量計

Fig_03 : 投入Joule熱による熱流検出感度校正データの一例



Fig_03は熱流検出モジュールの検出感度校正データです。熱流検出器の上にセットされたダミーセル（抵抗）に合計2,548J(W・s)を投入したときの熱流検出器の熱起電力(V)を記録します。得られた発熱ピークを積分して148.8(V・s)を得ます。熱流検出器感度は2,548/148.8で17.12 W/Vとなります。Cp測定の熱流信号の読取精度は0.1mWであり、約1/2000℃の温度変化を検出していることとなります。

Fig_04 ; ジュール熱投入型 + 断熱式比熱測定の昇温プロファイル。この方式は試料温度のT1-T2の測定誤差が小さいことが利点である。



リチウムイオン電池の比熱測定にはTable_03に示すように2種類の方式がある。それぞれの方式は得意とする応用測定電池サイズや形状がある。断熱昇温方式は熱媒と測定試料と一緒に断熱昇温するが、使用される熱媒体量(Silicon oil Cp:1.4J/g/k)が仮に4.0Lとする。熱媒を10.0K温度上昇させるに必要なJoule熱はおおよそ56,000Jである。

250gの測定試料のCpが1.0J/(gK)と仮定すると測定試料を10.0K温度上昇させるJoule熱は2,500Jである。断熱型熱量計を10.0K温度上昇させるために投入される全Joule熱は58,500Jである。その4.27%が測定試料の温度上昇に消費される。測定試料が2,500gならばその比率は42.7%となり測定精度が10倍向上することになる。測定試料に投入するジュール熱の比率が高くなればなるほど測定精度が向上する。

Table 03:測定方式による各々の特長

	水当量・断熱昇温方式	熱流検出・落下式熱量計
①熱量測定基準	熱媒の比熱Cprと投入ジュール熱	○ 投入ジュール熱にて熱流検出感度校正
②熱量測定項目	熱媒の温度変化ΔT×熱媒比熱Cp	○ 熱流信号（発熱ピーク）の積分値
③温度差測定	○ 熱媒と測定試料の温度変化	測定試料の温度変化（10K程度とする）
④熱量補正項目	断熱容器や攪拌器の熱容量補正	○ なし
⑤断熱容器	厳密な断熱条件が必要	測定試料上面の放熱防止（保温）が重要
⑥測定環境	ウェットな環境で測定	○ ドライな環境で測定可能
⑦試料形状	○ 試料形状に制限がない。	試料形状は平板 円筒セルは専用ホルダー使用
⑧得意な試料サイズ	組電池のような大型セル	50g～500gの小型ラミネート電池 A4サイズまで

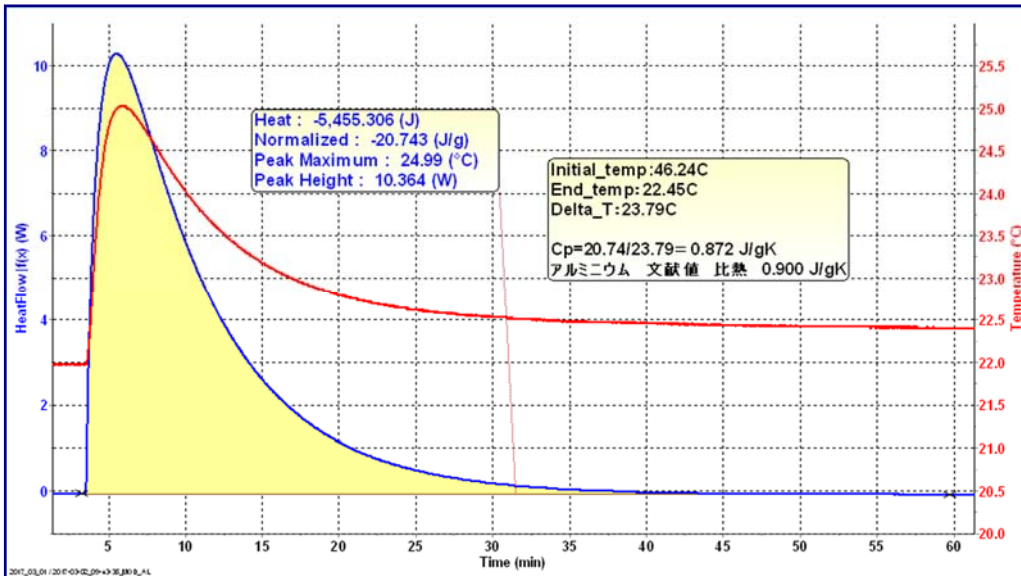
ジュール熱校正は測定サンプルのCp×温度差に相当する電力を投入して校正します。ジュール熱校正ヒータはラミネートセルに似せてラミネートフィルムでカバーが必須です。

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-07/4R '2017-04-05

Title: 電池まるごと比熱測定 落下式熱量計

Fig_05 : Al heat sink weight 263.1g 表面積が大きく放熱しやすい形状



測定試料がAlなど熱伝導率の大きな物質は落下後の熱移動が速やかに終了し、測定中の放熱を考慮する必要がない。

放熱が大きい測定試料としてCPU用Al放熱フィンを使って測定した。

放熱フィンにより測定サンプルの表面積が“フィンなし”に比較して12倍大きな610cm²である。

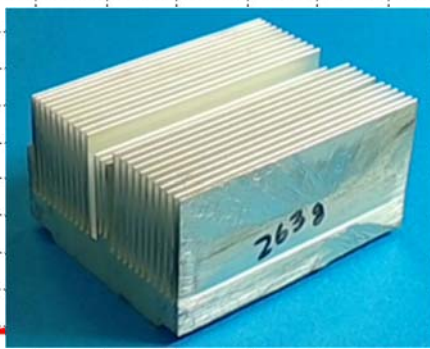
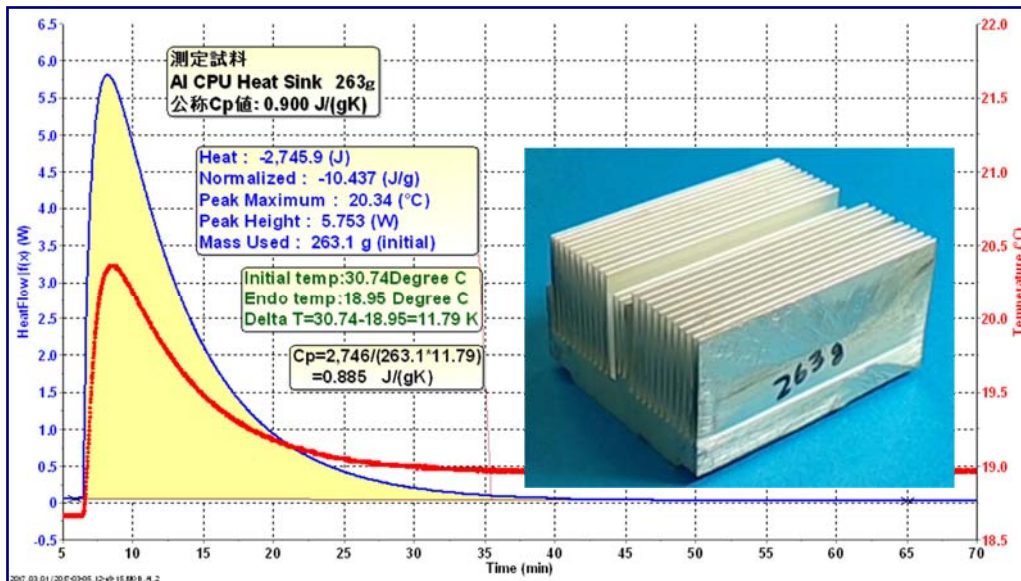
測定結果は文献値に比較してCp値が2~3%低くなっている。しかしそれほど大きな影響ではない。

温度差が小さければΔTの相対誤差が大きくなり、温度差が大きければ、測定試料からの放熱を考慮する必要がある。

Fig_05とFig_06はの測定データは温度差ΔTが23.79Kと11.79Kでどうなるかを比較したものである。

測定結果から推奨される温度差は10K~20Kで十分と推定される。

Fig_06 : Al heat sink weight 263.1g 表面積が大きく放熱しやすい形状



Table_02 : AL CPU用ヒートシンク サンプル重量263.1g Cp測定値の再現性

実験	測定サンプル	保温カバー	Peak Area	ΔT=T1-T2	Cp J/(gK)	文献値 (0.900J/gK) 比
01	Al Heat Sink	なし	5,455J	23.79 K	0.872	96.89%
02	ditto	なし	2,476J	11.79 K	0.885	98.33%
03	ditto	あり	4,745J	20.11 K	0.897	99.67%

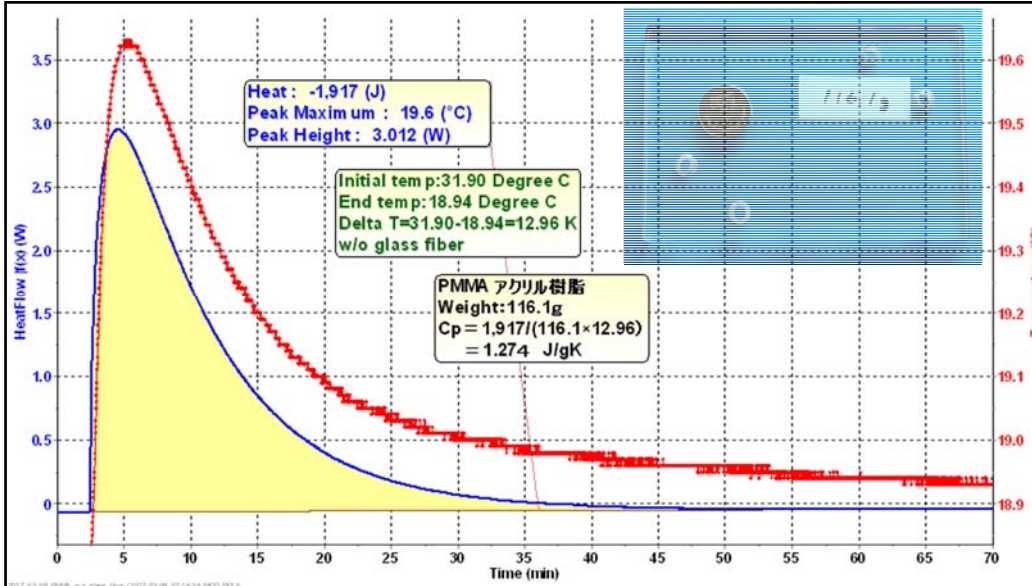
高精度でCp測定をするにはT1からT2に移送中の放熱を最小限にするため測定サンプル保温コンテナが必要です。当社では測定サンプルに合わせて、ラミセル保温コンテナを作成しています。

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-07/5R '2017-04-05

Title: 電池まるごと比熱測定 落下式熱量計

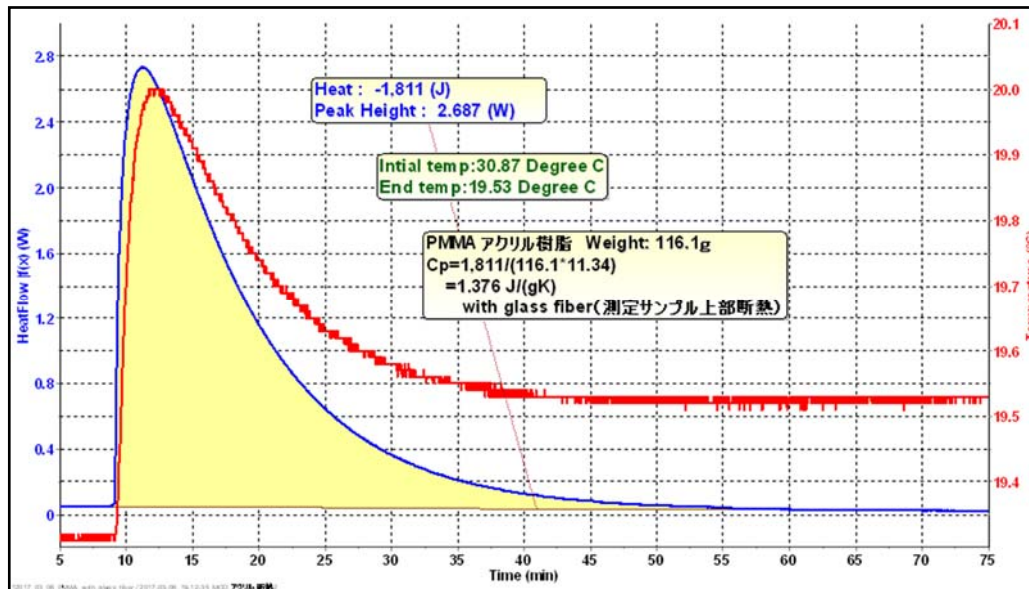
Fig_07 : PMMA block サイズ120×80×10mm weight 116.1g 上面 断熱なし



測定試料が鉄など熱伝導率の大きな物質は落下後の熱移動が速やかに終了するので、測定中の放熱を考慮する必要がない。

樹脂など金属に比較して熱伝導率の小さな物質は熱移動に時間を要し測定時間が長い。従って測定試料の上面からの放熱量が無視できないと推定される。

Fig_08 : PMMA block サイズ120×80×10mm weight 116.1g 上面 断熱あり



Fig_06とFig_07はPMMA樹脂上面のグラスファイバー断熱材の有・無でCp値がどのようになるかを比較したものである。

PMMA樹脂の比熱は1.37~1.47J/(gK)と推定される。

Table_03の結果から樹脂のような測定試料は試料上面を断熱材で覆い、放熱を少なくする方が文献値に近い値が得られた。

Table_03 : PMMAアクリル樹脂 116.1g (上面断熱の有無) Cp測定値の比較

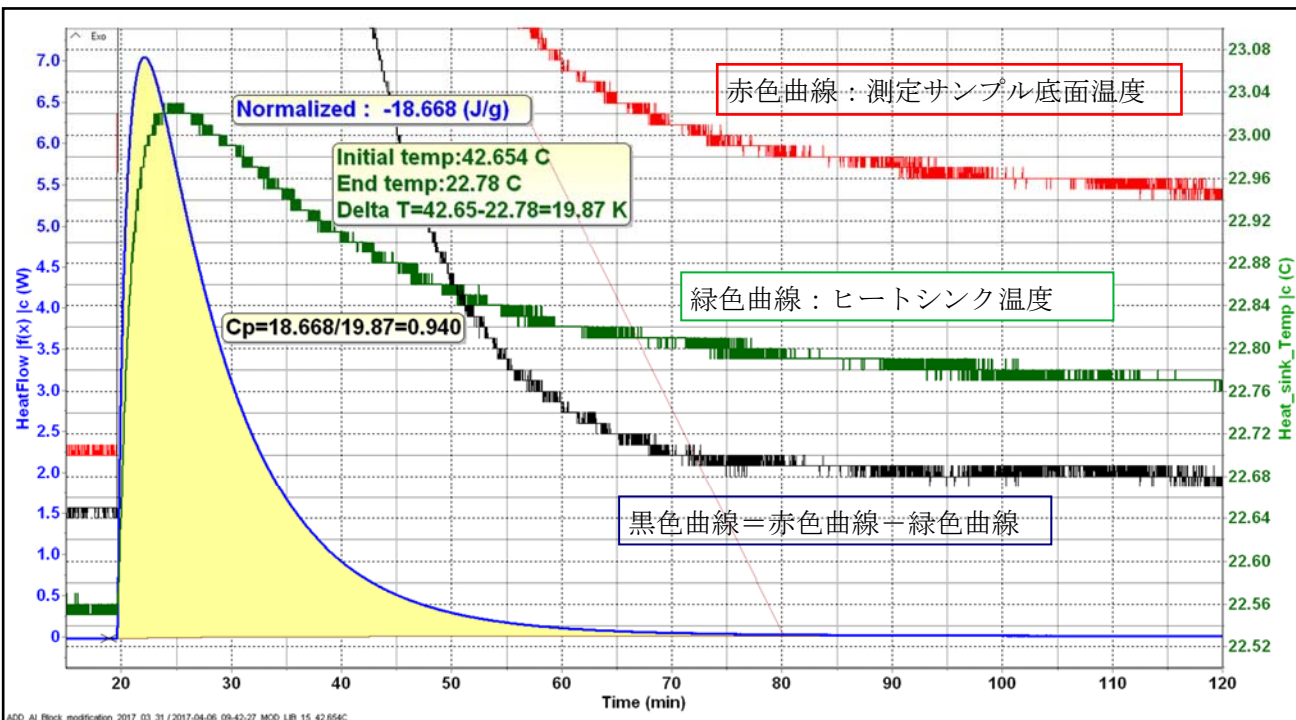
実験	測定試料	上面の断熱	Peak Area	ΔT=T1-T2	Cp J/(gK)	文献値 (1.47) 比
07	PMMA 板	なし	1,917J	12.96 K	1.274	90.35%
08	ditto	グラスファイバ	1,811J	11.34 K	1.376	93.61%
09	ditto	グラスファイバ	1,991J	12.09 K	1.418	96.46%

この熱量測定方式は測定試料の下面からの熱移動量を測定しています。このため測定試料の上面をグラスウールで覆って放熱防止することが重要です。

Technical Note テクニカルノート LIB-07/8R '2017-04-07

Title: 電池まるごと比熱測定_電池電圧によるCpの違い

ラミネート・セル (LIB) 3.2V 比熱測定 CP=0.940J/(gK)



Cp測定の解析は ①熱流検出センサーからの信号をピーク積分して発熱量を求めること。
 ②落下（移送）する前の測定試料温度を0.01℃単位で読み取ること。
 ③発熱ピークが終了時点でのヒートシンク温度T2（緑色曲線）の温度を0.01℃単位で読み取ること。
 黒色曲線は熱流センサーの試料温度底面温度（赤色曲線）とヒートシンク温度の差です。
 黒色曲が一定温度になったら測定試料からの熱移動が終了したと判断します。

ラミネート・セル (LIB) 比熱測定 電池電圧3.2Vと2.7Vの違い

実験No.	$\Delta T = T1 - T2$	Cp J/(gK)	電池電圧
01	20.06	0.9390	電池電圧3.2V
02	19.14	0.9410	ditto
03	19.20	0.9312	ditto
04	19.87	0.9404	ditto
01-04 平均		0.9362	
05	19.36	0.9272	電池電圧2.7V
06	19.61	0.9350	ditto
07	20.42	0.9291	ditto
08	19.03	0.9283	ditto
05-08 平均		0.9299	

Tabel_03は充電状態により比熱Cp値の違いの測定結果です。比熱Cp値の違いはごく僅かなので数回の測定平均値で比較する必要があります。

温度差として22℃から42℃の20Kの平均Cp値を求めました。

電池電圧の違いによるCpの差は平均値で0.063J/gK 約0.6%程度の差でした。



STEELやALブロックの比熱測定とラミネートセル(LIB)の比熱測定を比較すると熱伝導率が良いSTEELやALサンプルは温度均一性が高いため測定し易い。ラミネート・セルの測定は試料温度の均一化のために安定化時間を十分にとる必要がある。