

カロリメータによる小型電池の自己放電測定^{*1}

池田宏之助^{*2}, 古川修弘^{*3}
井口 博^{*4}, 森脇和郎^{*3}

(昭和58年11月7日受理)

The Measurement of Self-Discharge of Miniature Cells by Calorimetry

Hironosuke Ikeda^{*2}, Nobuhiro Furukawa^{*3}, Hiroshi Inokuchi^{*4}
and Kazuro Moriwaki^{*3}

Estimated values of self-discharge rates of various miniature cells obtained by calorimetry were compared with actual values. The estimated self-discharge value of a Nickel-Cadmium battery was nearly equal to the actual value. The estimated self-discharge values of primary cells (i.e. silver oxide, mercuric oxide, alkaline manganese dioxide and lithium cells) were a little smaller than the actual values, but the temperature dependence of the former was equal to that of the latter. The application of calorimetry to cells is considered to be useful to estimate self-discharge rates of various cell systems and newly developed cell systems as well as to design a cell construction by self-discharge or to control a cell production by self-discharge.

1. 緒 言

最近のエレクトロニクスの発展はめざましく、それを応用した電子機器はますます小型化、省電力化へと進展している。たとえば身近にある電卓について言えば、この10年間に厚みは100分の1に、消費電力は100万分の1になっている。

電子機器のこのような小型化、省電力化に伴って、これら電子機器の電源である小型電池の需要が急激に増加している。

たとえば日本でのマンガン乾電池以外の一次電池の生産数は、昭和51年には8000万個、53年には2億個、

55年には4.4億個、57年には6.1億個と、この7年間に7倍以上になっている。このほとんどが小型電池である。それら小型電池については、電子機器の小型化、省電力化につれ、高エネルギー密度化と長寿命化の2点が要望されている。

現在、広く用いられている小型の一次、二次電池の種類とエネルギー密度をFig.1に示す。最も高いエネルギー密度の電池は空気-亜鉛電池で、次にリチウム電池、2価の酸化銀を用いた銀電池、水銀電池、1価の酸化銀を用いた銀電池、アルカリマンガン電池、乾電池、ニッ

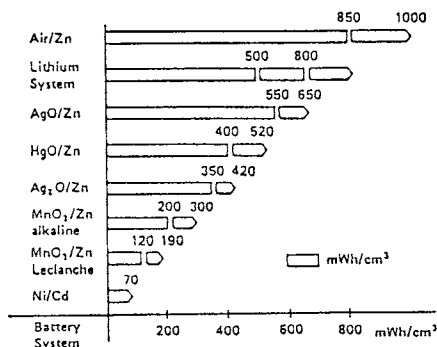


Fig. 1 Comparison of energy density of various button type batteries.

*1 本論文は第18回熱測定討論会にて発表

*2 三洋電機株式会社：守口市京阪本通2-18 〒570
Sanyo Electric Co., Ltd., 2-18, Keihanondori, Moriguchi, 570 Japan

*3 三洋電機株式会社中央研究所：枚方市走谷1丁目18-13
〒573
Research Center, Sanyo Electric Co., Ltd., 18-13, Hashiridani 1-chome, Hirakata, 573 Japan

*4 三洋電機株式会社塩屋研究所：神戸市垂水区東垂水町字高丸809 〒655
Shioya Research Laboratory, Sanyo Electric Co., Ltd., 809, Takamaru, Higashitarumi, Tarumi-ku, Kobe, 655 Japan

ケル-カドミウム蓄電池の順である。空気-亜鉛電池は補聴器等の電源として用いられており、一度使い始めると途中で放電を中止できない短期間月の特殊電池である。

それゆえ、一般的電池系ではリチウム電池が最も高いエネルギー密度をもち、乾電池に比べて5~7倍のエネルギー密度をもった電池である。また、ニッケル-カドミウム蓄電池は1回の放電でのエネルギー密度は低いが、再充電可能な二次電池であるので充放電回数を考慮するとエネルギー密度の高い電池である。

小型扁平型電池構造の代表例として、通常の二酸化マンガン-リチウム電池の断面図をFig. 2に示す。負極缶に圧着されたリチウム負極と、正極缶内に置かれた二酸化マンガン正極の間に電解液を含浸したセパレータが配置されている。負極缶と正極缶は絶縁体を介して封口され、短絡が防止されている。他の電池系も基本的には同じ構成である。

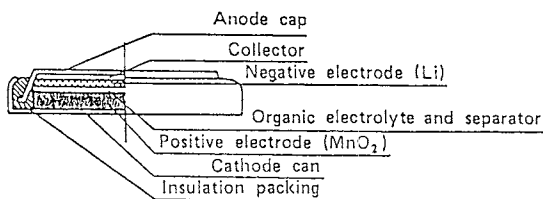


Fig. 2 Lithium battery construction.

また、電池の長寿命化を達成するためには、電池の自己放電、すなわち、電池を保存している間の電池容量と電池作動電圧の低下を抑制することが不可欠である。現在、電池の自己放電を測定するためには、実際に電池を一定期間保存した後、その電池を放電し、初期容量と保存後の容量差より自己放電を測定するのが通常の方法であり、電池の寿命を推定することは長期間の保存期間が必要となる。また、5年から10年の長寿命の電池の場合には実際にその期間が必要となり、実用上不可能に近い。そこで、短期間に、しかも電池を破壊せず、自己放電を推定できれば、非常に有用である。そのために我々は自己放電については種々の原因が考えられるが、正、負極の活物質等の化学反応によるものが大きいと考え、種々温度における各種小型電池の発熱量をカロリメータにより測定し、その発熱量より算出した自己放電率と、実際の保存より算出した電池自己放電率との相関関係について実験を行なったので報告する。

2. 実験

実験に用いた一次電池は銀電池、水銀電池、アルカリマンガン電池、二酸化マンガン-リチウム電池、および二次電池のニッケル-カドミウム蓄電池である。

電池の発熱量測定には東京理工(株)製バッテリー測定用マルチパーパスカロリメータ11B型を使用した。この装置は電池の発熱量の測定用として東京理工(株)と共同開発し、その基本構成図をFig. 3に示す。非常に微小の発熱量を測定するために、通常の子型伝導型カロリメータとの違いは以下の通りである。

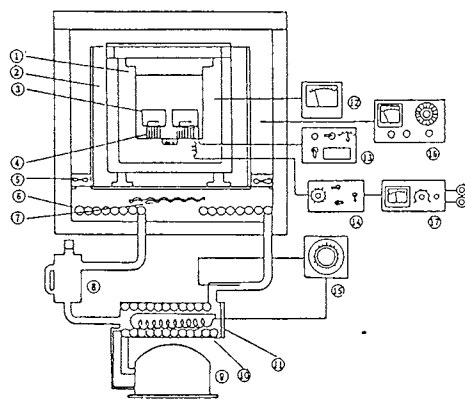
- 1) 外気温の影響を厳密に防止する構造にしていること
- 2) ディテクターセル側の熱容量を小さくして感度を上げていること
- 3) 電気系を一定温度にしてアンプのドリフトを小さくしていること

カロリメータによる測定は温度20℃、25℃、40℃と60℃で測定した。

電池発熱量からの自己放電率は次式で算出した。

$$\text{自己放電率(\%)} = -\frac{nF \int_0^t A dt}{\Delta H \cdot C} \times 100 \quad (1)$$

ここでAは電池発熱量(J/h)、tは保存時間(h)、 ΔH は電池主反応のエンタルピー変化(J/mol)、Cは初期放電容量(Ah)、nは反応電子の化学量論数、Fはファラデー定数(26.8 Ah/mol)である。



- ① heat sink block
- ② temperature controlled air bath
- ③ calibration heater
- ④ thermoelectric sensors
- ⑤ fan
- ⑥ circulating pipe of temperature controlled water
- ⑦ heater
- ⑧ water gauge
- ⑨ cooler
- ⑩ heater
- ⑪ water bath
- ⑫ temperature Indicator
- ⑬ power source for calibration heater
- ⑭ base line regulation circuit
- ⑮ temperature controller
- ⑯ precision temperature controller
- ⑰ amplifier

Fig. 3 Schematic diagram of multipurpose calorimeter.

また、実際の電池自己放電率の測定は電池の保存前の特性を初期特性とし、20℃、25℃、40℃と60℃で保存を行ない、保存後の放電容量から自己放電率を次式で算出した。

$$\text{自己放電率}(\%) = \frac{C-D}{C} \times 100 \quad (2)$$

ここでDは保存後の放電容量(Ah)である。

3. 結 果

3.1 二次電池の自己放電測定結果

ニッケル-カドミウム蓄電池は、AとBの二種類の電池を用いた。

寸法は外径15.4mm、高さ5.9mmである。

充放電雰囲気は20℃と40℃で行なった。

充電電流5mAで14時間充電を行なった後、放電電流5mAで電池電圧が1.0Vになるまで放電した。10サイクルまで同様の充放電を行ない、11サイクル目の放電容量を初期容量とした。続いて、5mAで14時間充電を行ない、20℃で17日間保存した後、5mAで放電を行ない、

残存容量を測定し、(2)式より自己放電率を算出した。保存期間中、同一電池の発電量をカロリメータで測定し、その経時変化を調べた。

カロリメータによる測定は4セルを一度に測定できる装置を用いて行なった。

保存を10日行なった後、Aの電池の発熱量をFig.4に示した。測定は1セルずつ行ない、右より、17.0μW、12.5μW、16.7μW、42.7μWが測定された(1μW=3.6×10⁻³J/h)。なお、Fig.4に表われるピークは電池をセットした際のショックによるアンプのふれである。

さらに、Fig.5に4セルをセットした状態で充電後1時間からの経時変化のチャートを示す。電池内において発熱が断続的に変化し、発熱によるピークが生じた。このような現象は、Fig.4に示したように10日後には起こらなくなり、また、一次電池では最初から起こらなかった。発熱ピークが生じた原因については次のように考えられる。

ニッケル-カドミウム蓄電池における反応を(3)式に示す。

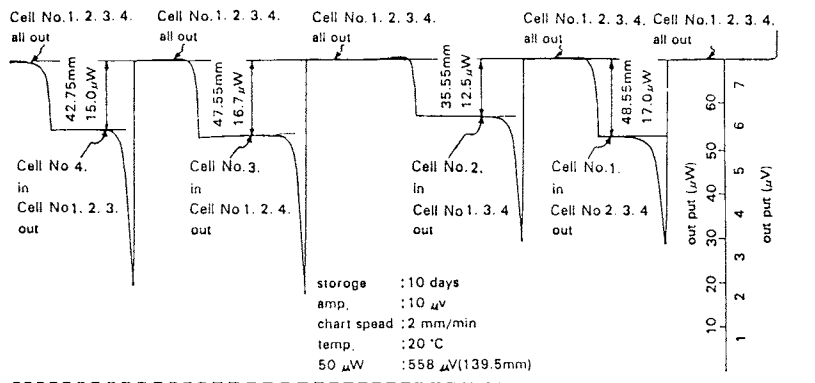


Fig. 4 Heat release of nickel-cadmium cells.

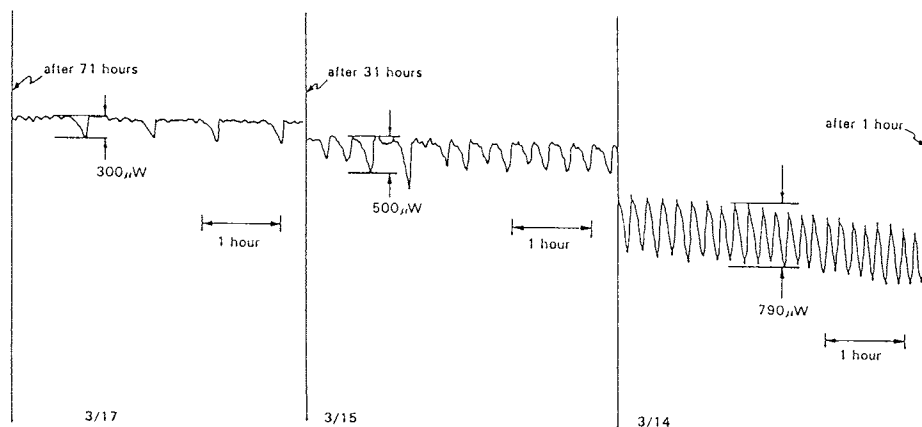
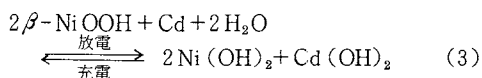
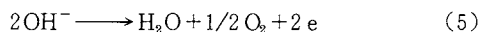
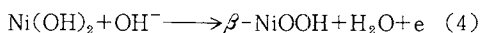


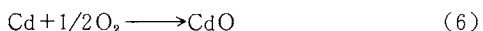
Fig. 5 Heat release of nickel-cadmium cells.



その中で、ニッケル極の充電中の反応は(4)と(5)式である。



(5)式の反応で発生した酸素は充電中及び充電後の保存中にセパレータを通してCd極に移動し、(6)式の反応がおこる。



そこで、Fig. 5に示される発熱ピークの生じた原因は、充電時に生成した高次ニッケル酸化物の分解反応により発生する熱及び発生酸素のカドミウムとの(6)式による反応熱等の総合的なものと考えられる。また、Fig. 5に示すように保存時間が長くなると、ピークの発熱量が少なく、また、ピーク間隔が長くなった。これは上記反応が少なくなるためと考えられる。

総合的な発熱量としてFig. 6に電池発熱量の経時変化を示す。Aの電池においては初期約120 μW の発熱量が17日後には2~5 μW に減少した。また、Bの電池においては初期約80 μW の発熱量が10~11 μW まで減少した。

Fig. 7にそれら発熱量の積分値を示す。17日間の発熱量はAの電池で9.1~10.2 mWh, Bの電池で7.9~9.0 mWhであった。

Fig. 8にAの電池の実際の充放電曲線を示す。充電電圧は約1.3 Vより充電末期には約1.45 Vまで上昇した。放電容量は初期で20℃において62.5~63.8 mAh, 40℃において53.3~55.4 mAhであり、10 mAh程度40℃の放電容量が小さかった。17日間保存後では、20℃において作動電圧が0.05 V程度低くなり、放電容量は54.2~55.4 mAhであり、8.3~8.4 mAhの自己放電量であった。40℃においては放電初期の電圧の低下はあるが、ほぼ初期と同じ作動電圧となり、放電容量は46.3~50.4 mAhであ

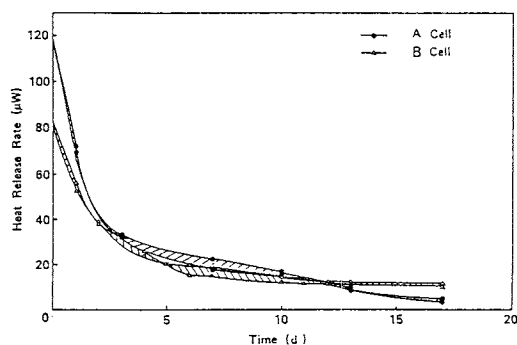


Fig. 6 Relationship between heat release rate and time of Ni-Cd cells.

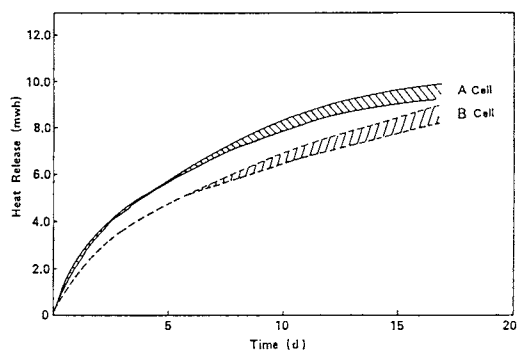


Fig. 7 Relationship between heat release and time of Ni-Cd cells.

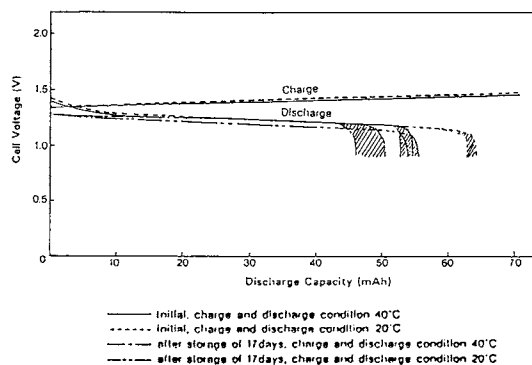


Fig. 8 Charge and discharge characteristics of button type Ni-Cd cell.

り、5.0~7.0 mAhの自己放電量であった。

Aの電池の実際の自己放電測定結果とカロリメトリーからの推定値をまとめてTable 1に示す。カロリメータによる発熱量からの自己放電率の推定値は、ニッケル-カドミウム蓄電池の主反応によるエンタルピー変化 $\Delta H = -267.8 \text{ kJ/mol}^{1)}$ を用い、(1)式より算出し、実際の自己放電率は(2)式より算出した。また、Bの電池において同様に算出した結果、17日間保存後の実際の自己放電は自己放電量6.7~8.8 mAh, 自己放電率は14.2~21.4%であり、カロリメトリーからの推定値は自己放電量5.8~6.5 mAh, 自己放電率は10.3~16.4%であった。

これらの結果より、実際の自己放電結果とカロリメータによる電池発熱量からの推定値はほぼ一致していると思われる。

3.2 一次電池の自己放電測定結果

銀電池、水銀電池、アルカリマンガン電池は外径11.6 mm, 高さ5.4 mmの電池を用い、5.6 k Ω の定抵抗放電を行ない、リチウム電池は外径20 mm, 高さ1.6 mmの電池を用い、12 k Ω の定抵抗放電を行なった。また、同種電池を25℃, 40℃, 60℃で保存を行ない、保存した後、

Table 1 Relationship between actual data and calorimetric data of Ni-Cd cells.

Charge-discharge condition		40℃	20℃
Initial capacity	(mAh)	53.3~55.4	62.5~63.8
Capacity after 17 days	(mAh)	46.3~50.4	54.2~55.4
Self discharge capacity for 17 days	(mAh)	5.0~ 7.0	8.3~ 8.4
Self discharge rate for 17 days	(%)	9.0~13.1	13.2~13.3
Heat-release	(mWh)	9.1~10.2	9.5~10.2
Estimated self discharge capacity for 17 days	(mAh)	6.5~ 7.4	6.8~ 7.3
Estimated self discharge rate for 17 days	(%)	11.8~13.8	10.9~11.5

5.6 k Ω または12 k Ω の定抵抗放電を行なった。自己放電率の算出は(2)式により算出した。Fig.9, Fig.10, Fig.11 および Fig.12 に銀電池, 水銀電池, アルカリマンガン電池, リチウム電池の初期と保存後の電池の放電曲線を示した。自己放電率は銀電池で60℃, 60d(日)保存後14.5%, 水銀電池で60℃, 60d後3.6~14.6%, アルカリマンガン電池で60℃, 30d保存後9.2~9.5%, リチウム電池で60℃, 30d保存後1.9%であり, リチウム電池は他の電池系に比べて劣化が少なかった。

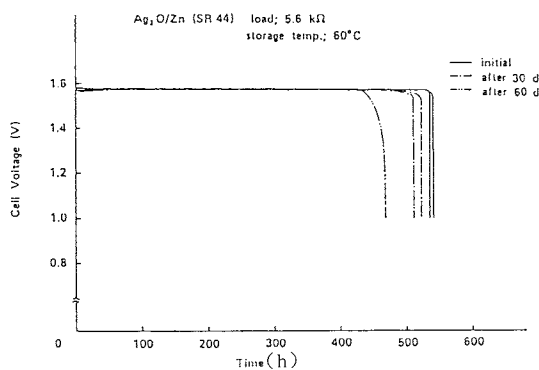


Fig. 9 Effect of storage periods on discharge characteristics.

Fig.13 にリチウム電池の25℃, 40℃, 60℃における発熱量を測定したチャートを示す。25℃で0.25 μ W, 40℃で1.49 μ W, 60℃で5.31 μ Wであり, 温度の上昇に伴い発熱量は増加した。

Fig.14 に一次電池の25℃, 40℃, 60℃における電池の発熱量の結果を示す。

25℃では銀電池は0.76~0.98 μ W, 水銀電池は0.95 μ W, アルカリマンガン電池は1.40~1.54 μ W, リチウム電池は0.25 μ Wであり, リチウム電池は他の電池系に比

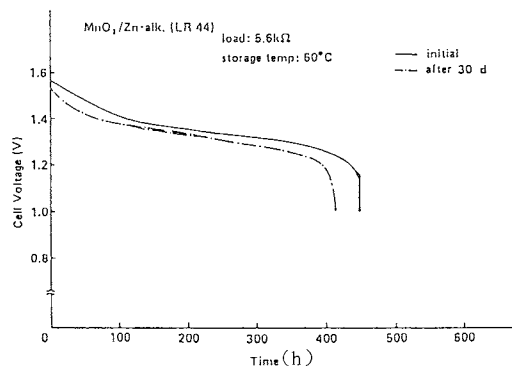


Fig. 11 Effect of storage periods on discharge characteristics.

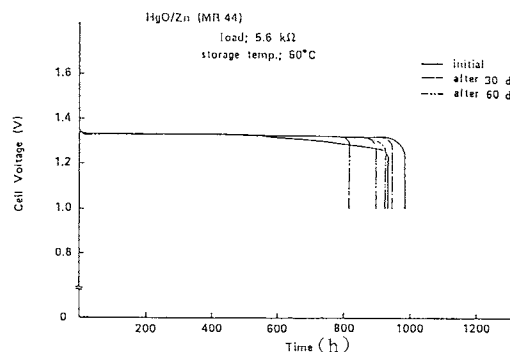


Fig. 10 Effect of storage periods on discharge characteristics.

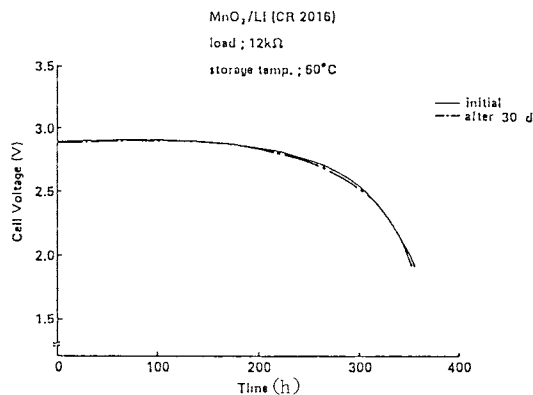


Fig. 12 Effect of storage periods on discharge characteristics.

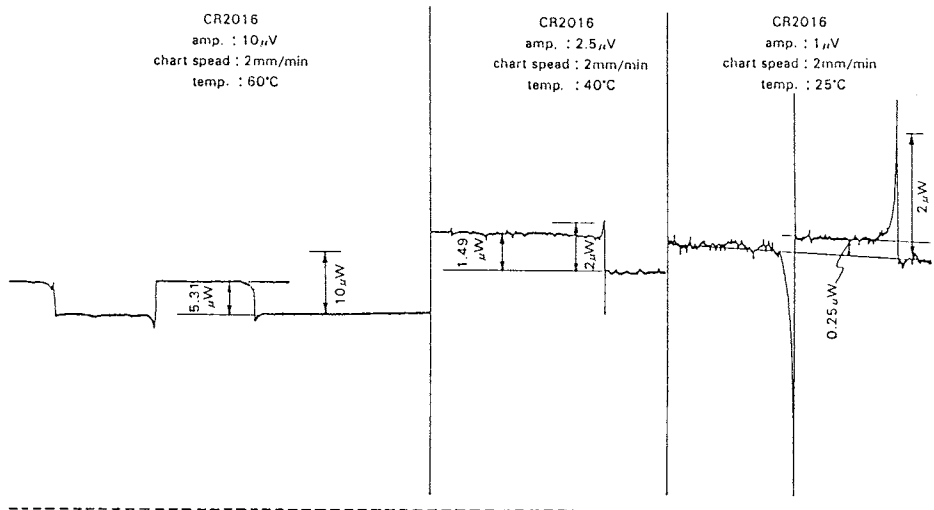


Fig. 13 Heat release of lithium cells.

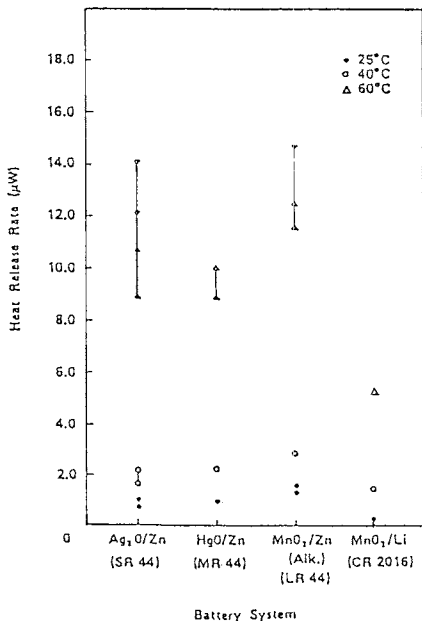


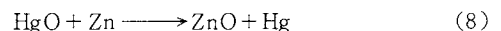
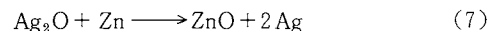
Fig. 14 Comparison of heat release rate of various button type batteries.

べて 1/3~1/6 程度小さくなった。

60℃では銀電池は 8.92~14.1 μW, 水銀電池は 8.91~10.0 μW, アルカリマンガン電池は 11.6~14.7 μW, リチウム電池は 5.31 μW であり, リチウム電池は他の電池系に比べて 1/2~1/3 程度小さくなった。

また, 25℃に比べて 40℃の発熱量は 2 倍程度であるが, 60℃では急激に増加し, 25℃に比べて 10 倍以上の発熱量を示した。

銀電池と水銀電池における反応式を(7)(8)に示す。



それらの主反応のエンタルピー変化はそれぞれ -317.4 kJ/mol²⁾ と -257.3 kJ/mol²⁾ である。

また, アルカリマンガン電池とリチウム電池については主反応のエンタルピー変化が正確にわからないため, 開回路電圧を用いた。その理由は 25℃と 60℃における開回路電圧の差を測定した結果, 高い場合でも 10~20 mV 程度であり, $T\Delta S$ の絶対値は自由エネルギーの数%になる。それ故エンタルピー変化の代わりに開回路電圧を用いても自己放電率の計算における誤差は微小であると思われる。

これらの結果より自己放電電流を算出すると 25℃における銀電池は 0.46~0.59 μA, 水銀電池は 0.71 μA, アルカリマンガン電池は 0.88~0.97 μA, リチウム電池は 0.078 μA であり, 自己放電率は 30 d あたり, 銀電池で 0.22~0.28%, 水銀電池で 0.23%, アルカリマンガン電池で 0.59~0.66%, リチウム電池は 0.07% となり, リチウム電池, 水銀電池, 銀電池, アルカリマンガン電池の順で大きくなった。

60℃においては自己放電電流は銀電池で 5.4~8.5 μA, 水銀電池で 6.7~7.5 μA, アルカリマンガン電池で 7.3~9.4 μA, リチウム電池で 1.7 μA であり, 自己放電率は 30 d あたり, 銀電池で 2.6~4.1%, 水銀電池で 2.1~2.4%, アルカリマンガン電池で 4.9~6.3%, リチウム電池は 1.6% であり, 25℃と同様の傾向を示した。また, 各電池系における 60℃の実測値を比較すると同様の傾向を示したが絶対値的には発熱量よりの推定値がやや低くなった。

Fig. 15, 16 に銀電池, リチウム電池における実際の

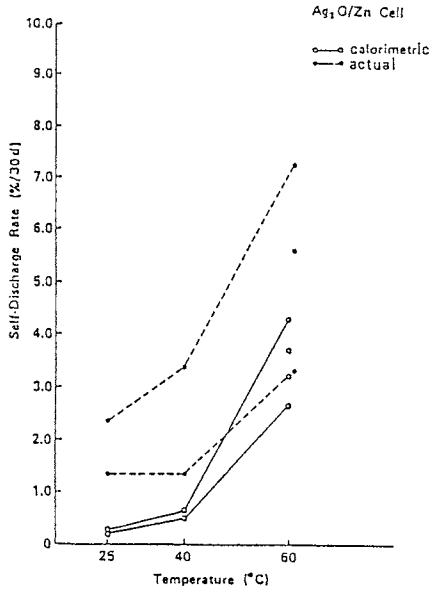


Fig. 16 Relationship between self-discharge rate and temperature.

自己放電結果とカロリメータからの自己放電結果を示す。

銀電池ではカロリメータの推定値が30 dあたり、25℃において0.22～0.28％、40℃において0.48～0.62％、60℃において2.6～4.1％であるのに対し、実際の自己放電結果は30 dあたり、25℃において1.35～2.35％、40℃において1.35～3.4％、60℃において3.3～7.25％であった。

また、リチウム電池ではカロリメータの推定値が30 dあたり、25℃において0.07％、40℃において0.42％、60℃において1.6％であるのに対し、実際の自己放電結果は25℃において0.09％、60℃において1.9～2.2％であった。温度に関し同様の傾向を示したが絶対値的には発熱量よりの推定値がやや低くなった。この差は漏液による電池内電解液の減少や活物質の不活性化等、発熱とはほとんど関係のない要因による劣化であると考えられる。

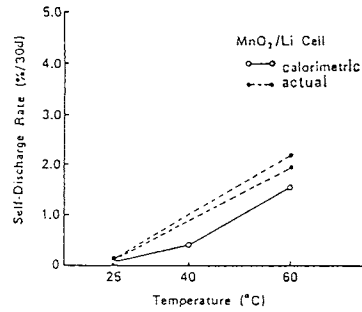


Fig. 15 Relationship between self-discharge rate and temperature.

4. 結 論

各種小型一次、二次電池の自己放電について実際の自己放電結果とカロリメータによる電池発熱量からの自己放電の推定結果を比較し、検討した結果、絶対値的には多少のずれを生じる場合もあるが、傾向は一致し、カロリメータは電池の自己放電の測定に有用であると考えられる。

カロリメータの電池への適用としては、以下のことが考えられる。

- ① 各種電池系の自己放電の比較評価への適用
- ② 新開発電池の自己放電に関する評価への適用
- ③ 同一電池の設計上の問題としての自己放電に関する評価への適用
- ④ 電池生産時における自己放電に関する管理への適用

文 献

- 1) A. J. Salkind and J. C. Duddy, *J. Electrochem. Soc.* **109**, 356 (1962).
- 2) “電気化学便覧”(電気化学協会編), P 46, 丸善(1964).