

УДК 544.6.076: 536.629.7

© С. Э. Мочалов, А. Р. Нургалиев, Е. В. Кузьмина, В. С. Колосницын

КАЛОРИМЕТР ТЕПЛОВОГО ПОТОКА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА

Описан калориметр теплового потока, предназначенный для исследования тепловых процессов, протекающих в электрохимических ячейках и аккумуляторах при их зарядно-разрядном циклировании и хранении. В составе прибора имеется модуль потенциостата-гальваностата, что позволяет синхронно проводить электрохимические и калориметрические измерения и повышает информативность эксперимента. Программное обеспечение содержит процедуры обработки данных с использованием фильтров деконволюции, позволяющие скомпенсировать инерционность измерителя теплового потока. Управление прибором и доступ к экспериментальным данным осуществляется удаленно по сети Ethernet.

Абсолютная погрешность измерения теплового потока составляет ± 50 мкВт при разрешающей способности 1 мкВт. Максимальная сила зарядно-разрядного тока встроенного гальваностата ± 100 мА при максимальном поляризующем напряжении ± 10 В. Исследования возможно проводить в температурном диапазоне 0–90 °С.

Кл. сл.: калориметрия, калориметры теплового потока, тепловые процессы в ХИТ, термоэлектрохимия, литий-ионные аккумуляторы, литий-серные аккумуляторы, цифровые фильтры, деконволюция

ВВЕДЕНИЕ

Измерение тепловых эффектов, сопровождающих заряд, разряд и хранение химических источников тока (ХИТ), важно для изучения механизмов протекающих в них процессов. Наиболее информативным инструментом для таких исследований являются калориметры, позволяющие измерять мгновенные значения тепловых эффектов в ходе эксперимента.

Особенностью применения калориметрических методов исследования в электрохимических экспериментах является необходимость синхронного проведения поляризационных и калориметрических измерений. Как правило, исследователи адаптируют под свои задачи калориметры общего назначения, а заряд–разряд исследуемых электрохимических ячеек осуществляют с помощью независимых потенциостатов-гальваностатов или батарейных тестеров [1–4]. Применение двух различных измерительных систем (калориметрической и поляризующей) усложняет проведение исследований тепловых явлений, сопровождающих зарядно-разрядные процессы в ХИТ, и снижает информативность эксперимента.

Адаптация конструкции промышленно выпускаемых калориметров чаще всего адиабатического типа [5–11] под исследования электрохимических ячеек и аккумуляторов приводит к ряду затруднений в их использовании. Во-первых, в адиабатическом режиме определяется интегральная теплота

процесса, тогда как наиболее информативны измерения мгновенных значений тепловыделения в процессе заряда / разряда. Во-вторых, адиабатический режим неприменим для измерений при длительных циклических режимах поляризации аккумуляторов. В-третьих, возникают экспериментальные трудности при реализации адиабатического режима, связанные с неравномерным внутренним прогревом самой ячейки. Результаты экспериментов, проводимых в адиабатическом режиме, сложны в обработке, т. к. заряд / разряд аккумулятора происходит в условиях непостоянной температуры. Это вынуждает исследователей либо переделывать калориметры адиабатического типа в изотермические [6], либо использовать приборы собственной разработки, например как в [12–14].

Для регистрации тепловых эффектов процессов, протекающих в ХИТ, наиболее подходящими являются калориметры теплового потока. Общий их признак — наличие опорного тела с постоянной температурой и проводника тепла с постоянной теплопроводностью, обеспечивающего тепловой контакт опорного тела с объектом исследования. В каждый момент времени мгновенное значение теплового потока определяется из температурного градиента вдоль проводника тепла.

Наиболее привлекателен ряд изотермических калориметров теплового потока фирмы Thermal Hazard Technology [15], специально предназначенных для исследования аккумуляторов различного

типоразмера: цилиндрических, дисковых и плоских. Однако и в этом ряду только одна из предлагаемых моделей имеет встроенный потенциостат-гальваностат.

Общей проблемой калориметров теплового потока является невысокое быстродействие, обусловленное тепловой инерционностью датчиков теплового потока. Проблема эта становится все более актуальной, т. к. для многих современных приложений характерны жесткие режимы эксплуатации аккумуляторов: время заряда и разряда часто не превышает часа. И за это время возможно последовательное протекание различных специфических стадий электрохимических превращений, различающихся тепловыми эффектами. Соответственно для корректного измерения мгновенной тепловой мощности необходимы специальные меры для устранения и / или компенсации тепловой инерционности измерительной части.

Можно сформулировать следующие требования к калориметру, предназначенному для исследования тепловых эффектов в лабораторных электрохимических ячейках и промышленных ХИТ малой мощности:

– прибор должен иметь в составе потенциостат-гальваностат и обеспечивать его синхронную работу с калориметрической частью;

– режим измерений калориметра должен быть изотермическим или близким к изотермическому;

– чувствительность должна быть достаточной для измерения тепловых эффектов на лабораторных ячейках малой мощности;

– быстродействие должно обеспечить корректное измерение мгновенных значений тепловых эффектов в часовых и менее режимах заряда / разряда;

– желателен удаленный доступ для управления устройством;

– конструкция должна обеспечивать возможность исследований лабораторных макетов и коммерческих аккумуляторов плоской формы.

Целью данной работы была разработка универсального прибора, объединяющего быстродействующий калориметр теплового потока и потенциостат-гальваностат и обеспечивающего удаленное управление и доступ к данным.

УСТРОЙСТВО ПРИБОРА

Разработанный прибор состоит из двух основных частей: калориметрической камеры и измерительно-управляющего устройства, соединенных друг с другом посредством нескольких коммуникационных кабелей.

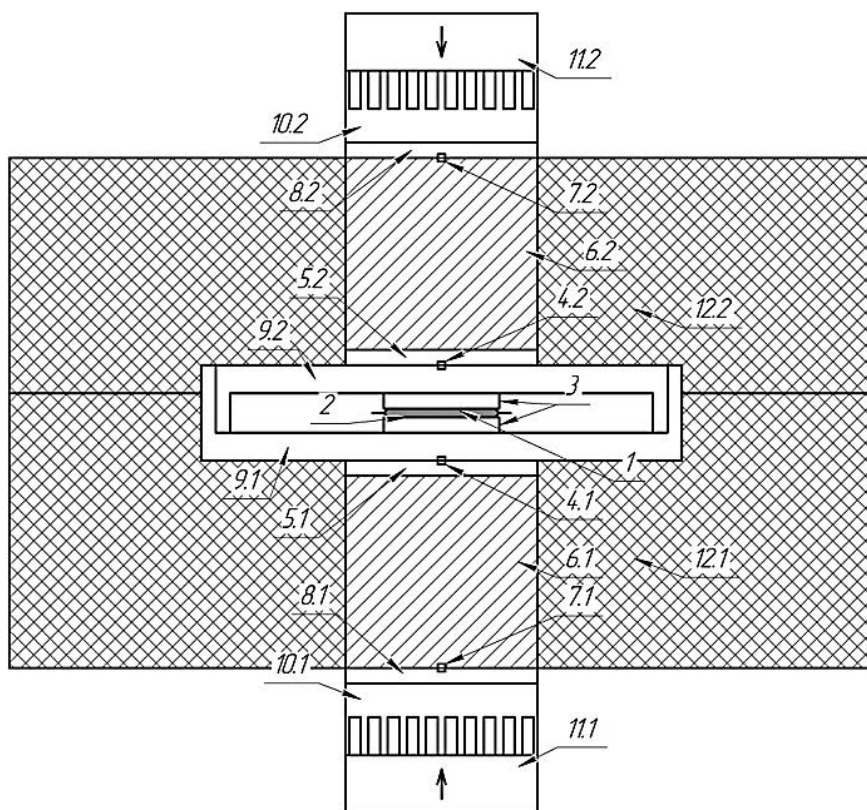


Рис. 1. Конструкция калориметрического блока (вид сбоку).

1 — исследуемая ячейка; 2 — калибровочный нагреватель; 3 — измерительные модули; 4.1 и 4.2 — внутренние датчики температуры (нижний и верхний); 5.1 и 5.2 — внутренние силовые термоэлектрические модули; 6.1 и 6.2 — теплоотводы; 7.1 и 7.2 — внешние датчики температуры; 8.1 и 8.2 — внешние силовые термоэлектрические модули; 9.1 и 9.2 — нижняя и верхняя части изотермической оболочки; 10.1 и 10.2 — радиаторы; 11.1 и 11.2 — вентиляторы; 12.1 и 12.2 — теплоизолятор

Калориметрическая камера

Основу конструкции калориметрической камеры (КК) (рис. 1) составляет алюминиевая калориметрическая оболочка 9, состоящая из двух частей 9.1 и 9.2. На их внутренних поверхностях закреплены измерительные термоэлектрические модули 3, между которыми помещается исследуемая электрохимическая ячейка 1. Эти термоэлектрические модули играют двойную роль. Во-первых, они являются проводниками тепла между ячейкой и калориметрической оболочкой; во-вторых, генерируемая ими термо-ЭДС является мерой теплового потока от ячейки к оболочке. Используемые в качестве измерительных модули ТВЗ8-1,0-0,8СНР [16] имеют коэффициент термо-ЭДС $11.78 \text{ мВ/}^{\circ}\text{С}$; измеренное тепловое сопротивление модуля в направлении градиента температур составляет $10.5 \text{ }^{\circ}\text{С/Вт}$. Тогда расчетная крутизна преобразования теплового потока равна 123.7 мВ/Вт .

Для калибровки тепловыделения непосредственно на исследуемой электрохимической ячейке размещается прецизионный пленочный резистивный нагреватель 2. В процессе калибровки через нагреватель пропускается постоянный ток заданной величины, и регистрируется отклик термо-ЭДС на измерительных модулях. Отношение мощности, рассеиваемой нагревателем, к величине измеренного отклика используется в качестве калибровочного коэффициента.

Важным параметром, влияющим на качество измерений, является точность поддержания температуры калориметрической оболочки. Для обеспечения высокой стабильности температуры калориметрической оболочки в конструкции реализованы два уровня стабилизации температуры.

Первый уровень предназначен для предварительного сглаживания колебаний температуры внешней среды. Он включает в себя датчики температуры 7 и силовые термоэлектрические модули 8, находящиеся в тепловом контакте с радиаторами 10, оснащенными вентиляторами 11. Данный уровень позволяет стабилизировать температуру на внешней поверхности алюминиевых теплоотводов 6 в точке размещения датчиков 7 с точностью около 0.1°С .

Второй уровень обеспечивает стабилизацию температуры непосредственно калориметрической оболочки и связан с первым с помощью теплоотводов 6. Температура верхней и нижней половин калориметрической оболочки измеряется с помощью датчиков температуры 4 и стабилизируется при помощи силовых термоэлектрических модулей 5.

Для обеспечения симметричности распределения тепловых потоков основные детали калориметра (калориметрическая оболочка 9, теплоотво-

ды 6 и теплоизоляторы 12) имеют форму тел вращения. Измерительные 3 и силовые 5 и 8 термоэлектрические модули — стандартные модули круглой формы [16]. В качестве датчиков температуры 4 и 7 использованы платиновые термосопротивления.

Такое решение позволило обеспечить в точке размещения датчиков 4.1 и 4.2 точность регулирования температуры $\pm 0.0005 \text{ }^{\circ}\text{С}$ в рабочем диапазоне температур $0\text{--}90 \text{ }^{\circ}\text{С}$. Эта погрешность обеспечивает точность измерения теплового потока порядка $\pm 50 \text{ мкВт}$.

Измерительно-управляющее устройство

Измерительно-управляющее устройство (ИУУ) построено по модульному принципу и включает:

- калориметрический модуль;
- модуль драйверов силовых термомодулей;
- модуль потенциостата-гальваностата, а также управляющий компьютер.

Также в состав ИУУ входят блоки питания, система вентиляции и стабилизатор температуры калориметрического модуля.

Калориметрический модуль выполняет следующие функции:

- регулирует температуру калориметрической оболочки;
- измеряет тепловой поток между оболочкой и исследуемой ячейкой.

Модуль содержит четыре усилителя сигнала (УПТС) от платиновых термо-сопротивлений (рис. 1: поз. 4.1, 4.2, 7.1, 7.2), два усилителя напряжения (УИМ) измерительных модулей (рис. 1: два модуля поз. 3) и один канал управления калибровочным нагревателем (рис. 1: поз. 2). Все измерения проводятся при помощи 18-битного высокоскоростного аналого-цифрового преобразователя (АЦП) последовательного приближения. Сигналы на АЦП подаются через 8-канальный аналоговый мультиплексор. Канал управления калибровочным нагревателем (КН) представляет собой преобразователь напряжение—ток (ПНТ), регулируемый выходным сигналом 12-битного ЦАП. Источник опорного напряжения (ИОН) задает опорное напряжение АЦП и ЦАП, а также используется для формирования задающего тока датчиков температуры и напряжения смещения инструментальных усилителей УПТС и УИМ.

Достигнутая в приборе точность стабилизации температуры оболочки, как было сказано выше, составляет доли миллиградуса в условиях возможных колебаний комнатной температуры ($18\text{--}30 \text{ }^{\circ}\text{С}$). При таких условиях критичным становится влияние температуры платы калориметрического

модуля на точность измерения температуры. Обусловленная этим влиянием погрешность оказалась равной $5 \cdot 10^{-3}$ градуса на градус изменения температуры в помещении. Поэтому температура всей аналоговой части платы калориметрического модуля стабилизируется на уровне $40.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ при помощи специально изготовленного плоского нагревателя, закрепленного на нем платинового термосопротивления и промышленного ПИД-регулятора температуры.

Управление всеми узлами модуля осуществляется микроконтроллером семейства AVR фирмы Atmel. Микроконтроллер измеряет термо-ЭДС измерительных термоэлектрических модулей, а также производит измерение и ПИ-регулирование температуры в КК по четырем каналам. Выходом ПИ-регулятора каждого из четырех каналов являются два порта контроллера: дискретный сигнал "холод/нагрев" и ШИМ-сигнал. Эти сигналы поступают на драйверы силовых термоэлектрических модулей и задают полярность и мощность на силовом термоэлектрическом модуле. Разрядность ШИМ-сигнала равна 16 бит, частота 30.5 Гц.

В модуле драйверов силовых термоэлектрических модулей каждый драйвер (СТЭМ) содержит мостовой переключатель на MOSFET-транзисторах. В зависимости от сигнала "холод/нагрев" работают разные плечи моста, обеспечивая соответствующую полярность напряжения на силовых термоэлектрических модулях. Это позволяет осуществлять стабилизацию температуры как ниже, так и выше комнатной температуры.

Модуль потенциостата-гальваностата аналогичен описанному в [19] и обеспечивает измерение зарядно-разрядных характеристик электрохимических ячеек в гальваностатическом и потенциостатическом режимах для двух- и трехэлектродных схем включения.

Управляющий одноплатный компьютер форм-фактора Pico-ITX имеет тактовую частоту 1 ГГц, подключенные ОЗУ объемом 1 Гбайт и SSD-диск объемом 128 Гбайт.

Конструктивно измерительно-управляющий блок выполнен в 19-дюймовом настольном корпусе высотой 4U и глубиной 500 мм. Нижнюю часть высотой 1U занимает система вентиляции, оставшиеся 3U занимают 19-дюймовым субблоком, в котором размещены модули, соответствующие стандарту IEEE 1101.2-1992 (Eurocard). Все модули допускают "горячую замену" без выключения питания ИУУ.

ПРОГРАММНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ПРИБОРА

Программное обеспечение прибора имеет трехуровневую структуру и включает встроенное ПО

модулей, серверное ПО и клиентское ПО.

Встроенное ПО модулей разработано для встроенных микроконтроллеров семейства AVR фирмы Atmel и реализует функции по управлению узлами соответствующих модулей, первичной обработке данных и связи с серверным ПО управляющего компьютера. Связь модулей с сервером осуществляется по последовательным портам.

Серверное ПО предназначено для управления модулями калориметра и потенциостата-гальваностата и организации обмена данными с удаленными клиентскими компьютерами по сети Ethernet. ПО работает под управлением операционной системы NetBSD, развернутой на базе одноплатного управляющего компьютера.

Клиентское ПО пользовательского уровня, предназначенное для удаленного управления экспериментом и доступа к данным, устанавливается на клиентских компьютерах. Оно включает в себя приложение для программирования и проведения эксперимента по зарядно-разрядному циклированию макетов аккумуляторов [17], приложение для управления работой калориметра, пакет программ для обработки экспериментальных данных. Клиентское ПО выполнено для работы под ОС MS Windows.

КОРРЕКЦИЯ ТЕПЛОВОЙ ИНЕРЦИОННОСТИ

Описываемый прибор является измерителем мгновенной тепловой мощности (потока тепла). Мерой теплового потока является градиент температур вдоль проводника тепла, в качестве которого в нашем случае выступает полупроводниковый измерительный термоэлектрический модуль. Однако градиент температур пропорционален тепловому потоку только в стационарном режиме. В условиях изменяющегося теплового потока пропорциональность будет нарушена. Причиной таких искажений является тепловая инерционность измерительного тракта, включающего как измерительный модуль, так и сам объект измерений. Эта инерционность обусловлена в первую очередь их ненулевой теплоемкостью.

Для иллюстрации возникающих искажений на рис. 2, а, приведен зарегистрированный сигнал теплового потока, вызванный воздействием на калибровочный резистор импульсов мощности прямоугольной формы величиной 6.5 мВт. Видно, что амплитуда сигнала выходит на насыщение, соответствующее приложенной мощности, однако форма сигнала искажена. Характер искажений аналогичен искажениям прямоугольного сигнала фильтром низких частот. Сигнал в реальном эксперименте будет также искажен.

Для решения проблемы "инерционности" нами было разработано специальное программное

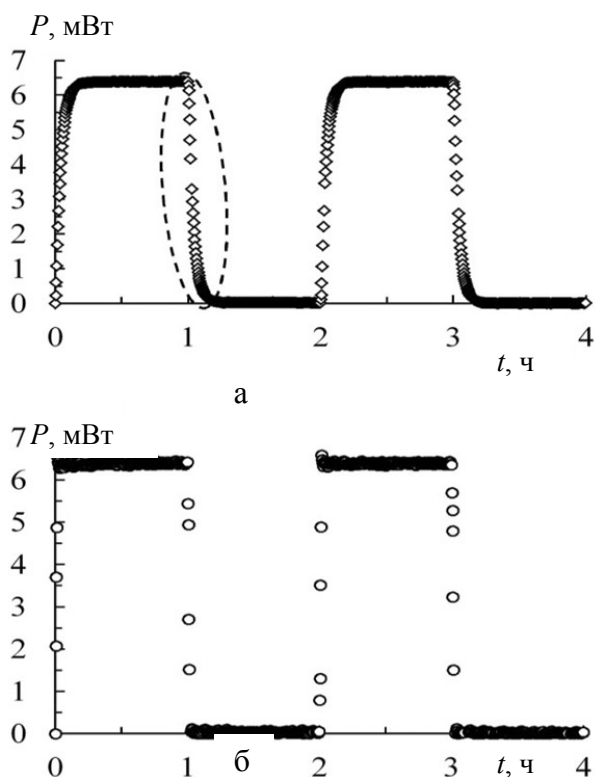


Рис. 2. Компенсация инерционности измерительного тракта.

а — измеренный сигнал, б — восстановленный сигнал

обеспечение, позволяющее восстанавливать исходную форму искаженного сигнала. В основе реализованного способа лежит предположение, что зарегистрированный сигнал, заданный отсчетами с постоянным интервалом дискретизации, искажен некоторым фильтром низких частот (ФНЧ). Зная импульсную характеристику этого фильтра, можно рассчитать истинную форму сигнала [18].

В цифровой обработке сигналов для связи дискретных сигналов, заданных цифровыми отсчетами сигнала на выходе линейной системы, с сигналом на ее входе используется операция свертки:

$$y(k) = h(n) * x(k) = \sum_{n=0}^N h(n)x(k-n), \quad (1)$$

где $x(k)$ — сигнал на входе системы; $h(n)$ — оператор (импульсный отклик) системы; $y(k)$ — выходной сигнал. Уравнение дискретной свертки (1) точно соответствует уравнению не рекурсивного цифрового фильтра с окном, равным $N+1$ отсчетов, и импульсной характеристикой $h(n)$. Такой фильтр причинно обусловлен текущими и "прошлыми" значениями входного сигнала и физиче-

ски реализуем в реальном времени. Фильтром низких частот именно такого типа мы и моделируем инерционность измерительной части калориметра.

Для восстановления входного сигнала из выходного аналогично определяется операция деконволюции:

$$x(k) = y(k) * h^{-1}(n), \quad (2)$$

где $h^{-1}(n)$ — передаточная функция оператора обратного фильтра. Ее можно получить, исходя из следующего свойства: свертка прямого и обратного операторов дает импульс Кронекера:

$$h(n) * h^{-1}(k) = \delta_0(k). \quad (3)$$

Тогда вычисление коэффициентов инверсного фильтра $h^{-1}(n)$ по значениям каузального (одно-стороннего) оператора $h(n)$ может быть проведено рекуррентно:

$$h^{-1}(n) = -(1/h_0) \sum_{k=0}^{n-1} h^{-1}(k)h(n-k). \quad (4)$$

Длина инверсного фильтра может быть произвольно большой, но если ряд $h^{-1}(n)$ сходится (фильтр деконволюции устойчив), то для получения заданной ошибки восстановления исходного сигнала количество членов ряда может быть ограничено.

Непосредственно в эксперименте импульсную характеристику ФНЧ, соответствующего инерционности измерительного тракта, получить затруднительно, однако можно воспользоваться тем, что импульсная характеристика линейной системы есть производная от ее переходной характеристики. В качестве переходной характеристики можно использовать выделенный на рис. 2, а, нормированный фрагмент калибровочного сигнала или аналогичный участок реального экспериментального сигнала.

На рис. 2, б, приведен восстановленный описанным способом сигнал. Видно, что форма восстановленного сигнала практически прямоугольная.

Описанный способ коррекции инерционности, в отличие от предложенного в [14], не требует построения теоретической модели теплопереноса в измерительной системе, легко реализуем и адаптивен к изменению условий эксперимента.

АПРОБАЦИЯ ПРИБОРА

Разработанный прибор был использован нами для исследования тепловых процессов в лабораторных макетах литий-серных аккумуляторов [19, 20]. На рис. 3 приведена разрядная характеристика (а),

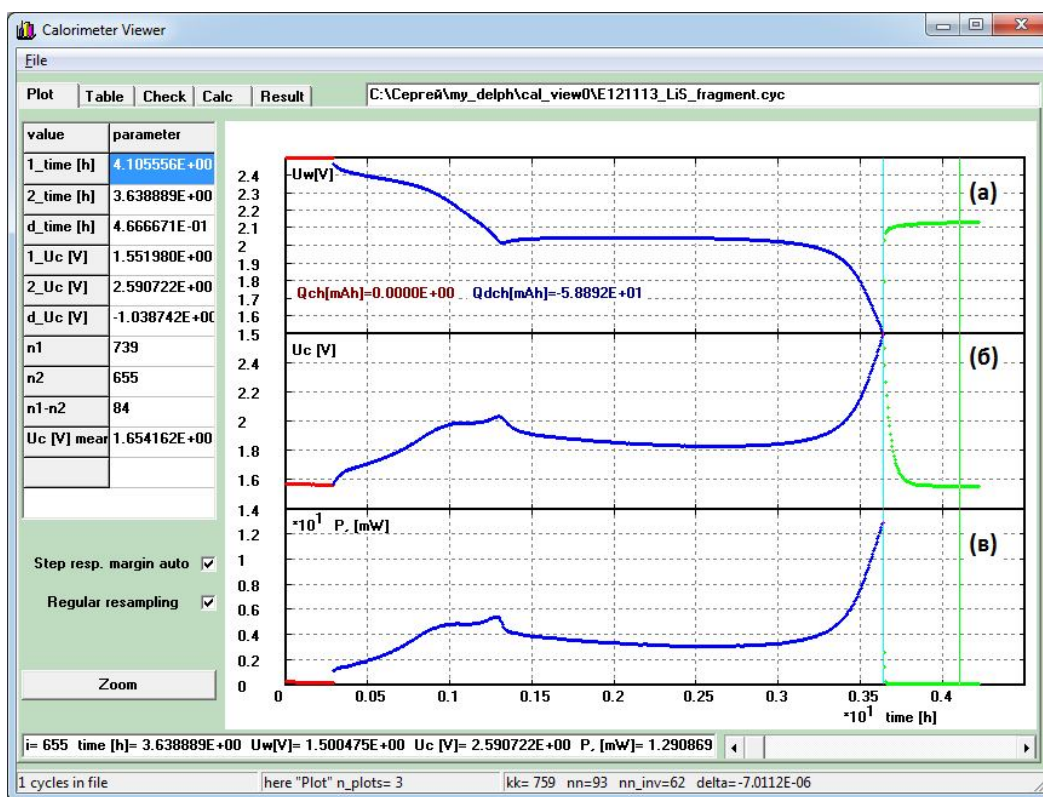


Рис. 3. Данные, измеренные разработанным калориметром теплового потока при разряде литий-серной ячейки на 1 цикле.

(а) — разрядная кривая; (б) — зарегистрированный сигнал тепловыделения; (в) — тепловой поток после компенсации инерционности измерительного тракта. $T = 40^\circ\text{C}$

измеренный сигнал теплового потока (б) и восстановленный описанным способом тепловой поток (в) для лабораторной литий-серной ячейки в металлополимерном корпусе. Размер электродного блока $60 \times 40 \times 0.2$ мм. Кривая измеренного тепловыделения ячейки при ее разряде на 1 цикле аналогична кривой, полученной авторами [21]. Форма кривой тепловыделения после компенсации инерционности измерительного тракта вышеописанным способом существенно изменилась.

Любой ХИТ обладает ненулевым внутренним сопротивлением, поэтому при начале поляризации мгновенно должно начать выделяться джоулево тепло. Однако на кривой измеренного тепловыделения (рис. 3 (б)) в начале разряда литий-серной ячейки тепловыделение нарастает плавно. После компенсации инерционности измерительного тракта в начале разряда на кривой тепловыделения наблюдается скачок (рис. 3 (в)), который и следовало ожидать. Аналогичные качественные изменения формы кривой тепловыделения также наблюдаются и при последующем разряде. Например, существенно изменилась форма кривой теп-

ловыделения, соответствующая переходу с высоковольтной площадки на низковольтную на разрядной кривой. Максимум на этом участке стал более выраженным и сместился в более раннюю область.

Таким образом, можно сделать вывод, что введение коррекции инерционности измерительного тракта калориметра позволяет более точно измерять и соотносить тепловые эффекты, происходящие в ХИТ при поляризации и хранении. Это значительно увеличивает информативность эксперимента при изучении многостадийных электрохимических процессов, протекающих в химических источниках тока.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан калориметр теплового потока, предназначенный для исследования тепловых процессов в лабораторных макетах электрохимических ячеек и промышленных ХИТ плоской формы. Прибор показал надежную работу, удоб-

ство удаленного управления, администрирования и доступа к экспериментальным данным. Программное обеспечение обработки экспериментальных данных на основе нерекурсивных фильтров деконволюции позволяет скомпенсировать динамическую приборную погрешность измерителя теплового потока, обусловленную тепловой инерционностью тракта измерений.

Прибор обладает следующими характеристиками.

–Точность стабилизации температуры изотермической оболочки ± 0.0005 °C.

–Разрешающая способность измерения теплового потока на измерительном модуле 1 мкВт.

–Абсолютная погрешность измерения теплового потока ± 50 мкВт.

–Максимальная сила зарядно-разрядного тока ± 100 мА.

–Максимальное поляризующее напряжение ± 10 В.

–Диапазон рабочих температур 0–90 °C.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 14-03-31399).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- URL: (<http://www.tainstruments.com/>).
- URL: (<http://www.setaram.com/>).
- URL: (<http://www.helgroup.com/>).
- URL: (<http://www.netzsch-thermal-analysis.com/>).
- Ralbovsky P.J., Chippett S., Sriramulu S., Lupien B., Singh S. The use and misuse of adiabatic calorimetry in the study of li-ion cells // Meeting Abstracts V. MA2008-02. 2008. P. 1196.
- Ralbovsky P.J., Campbell R., Beta I. Adiabatic and isothermal testing of commercial Li-Ion 18650 cells // Meeting Abstracts, V. MA2010-02. 2010. P. 1106.
- Jhu C.-Y., Wang Y.-W., Wen C.-Y., Shu C.-M. Thermal runaway potential of LiCoO₂ and Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O₂ batteries determined with adiabatic calorimetry methodology // Appl. Energy. 2012. Vol. 100. P. 127–131.
- Lu T.-Y., Chiang C.-C., Wu S.-H., Chen K.-C. et al. Thermal hazard evaluations of 18650 lithium-ion batteries by an adiabatic calorimeter // J. Therm. Anal. Calorim. 2013. Vol. 114. P. 1083–1088.
- Ralbovsky P. Application of adiabatic and isothermal calorimetry in studying battery material properties and small cells // Meeting Abstracts, V. MA2012-02. 2012. P. 1007.
- Wang H., Li J.-j., Wang L., Yang J.-p. et al. Application of adiabatic reaction calorimeter in safety research of lithium ion battery // Xin Cailiao ChanYe. 2013. P. 53–58.
- Wu Y.F., Brun-Buisson D., Genies S., Mattera F., Merten J. Thermal behavior of lithium-ion cells by adiabatic calorimetry: One of the selection criteria for all applications of storage // ECS Trans. 2009. Vol. 16. P. 93–103.
- Pesaran A.A., Russell D.J., Crawford J.W., Rehn, E.A., Lewis R. A unique calorimeter-cycler for evaluating high-power battery modules // 13th Annual Battery Conference, 1998, Long Beach, California.
- Ralbovsky P., Chippett S., Singh S.K., Kotherithara R. An improved automatic pressure-tracking adiabatic calorimeter for chemical process safety, hazard screening, counter-terrorism and battery safety // Proc. NATAS Annu. Conf. Therm. Anal. Appl., 2003. Vol. 31st. P. 105/1–105/10.
- Xiao M., Choe S.-Y. Theoretical and experimental analysis of heat generations of a pouch type LiMn₂O₄/carbon high power Li-polymer battery // J. Power Sources. 2013. Vol. 241. P. 46–55.
- URL: (<http://www.thermalhazardtechnology.com/>).
- URL: (<http://www.kryotherm.ru/>).
- Мочалов С.Э., Антипин А.В., Колосницын В.С. Многоканальное устройство тестирования вторичных химических источников тока и электрохимических ячеек // Научное приборостроение. 2009. Т. 19, № 3. P. 88–92.
- URL: (<http://geoin.org/dsp/index.html/>).
- Kolosnitsyn V., Kuzmina E., Mochalov S. et al. The calorimetric study of electrochemical process in the lithium-sulphur cells // Meeting abstract 225st ECS Meeting. Orlando, FL. 2014. Abstract 123.
- Kolosnitsyn V., Kuzmina E., Mochalov S., Nurgaliev A. Effect of current density on the heat generation of lithium-sulphur batteries during charge and discharge // Meeting abstract 17th International Meeting on Lithium Batteries, Como, Italy. 2014. Abstract 575.
- Seo J., Kim C.-S., Zaghib K., Prakash J. Thermal characterization of Li/sulfur cells using isothermal micro-calorimetry // Electrochemistry Communications. 2014. Vol. 44. P. 42–44.

Уфимский институт химии РАН

Контакты: Колосницын Владимир Сергеевич,
kolos@arb.ru

Материал поступил в редакцию: 11.02.2015

HEAT FLOW CALORIMETER FOR CHEMICAL SOURCE CURRENT INVESTIGATIONS

S. E. Mochalov, A. R. Nurgaliev, E. V. Kuzmina, V. S. Kolosnitsyn

Ufa Institute of Chemistry of the Russian Academy of Science, Russia

Heat flow calorimeter, designed to study thermal processes occurring in electrochemical cells and batteries during charge-discharge cycling and storage, is described. The device includes a potentiostat-galvanostat module that allows to make electrochemical and calorimetric measurements simultaneously and increases the informativeness of the experiment. Software comprises data processing procedure using a deconvolution filter, to compensate the inertia of the thermal flow meter. Instrument control and access to experimental data is carried out remotely via Ethernet.

Absolute error of measurement of the heat flow is $\pm 50 \mu\text{W}$ with a resolution of $1 \mu\text{W}$. Maximum charge-discharge current of builtin galvanostat is $\pm 100 \text{ mA}$ at the maximum polarizing voltage $\pm 10 \text{ V}$. Study can be performed in the temperature range of $0\text{--}90^\circ\text{C}$.

Keywords: calorimetry, heat flow calorimeter, thermal processes in CCS, termoelectrochemistry, lithium-ion batteries, lithium-sulfur batteries, digital filters, deconvolution

REFERENCES

1. URL: (<http://www.tainstruments.com/>).
2. URL: (<http://www.setaram.com/>).
3. URL: (<http://www.helgroup.com/>).
4. URL: (<http://www.netzsch-thermal-analysis.com/>).
5. Ralbovsky P.J., Chippett S., Sriramulu S., Lupien B., Singh S. The use and misuse of adiabatic calorimetry in the study of li-ion cells. *Meeting Abstracts V. MA2008-02*, 2008, pp. 1196.
6. Ralbovsky P.J., Campbell R., Beta I. Adiabatic and isothermal testing of commercial Li-Ion 18650 cells. *Meeting Abstracts, V. MA2010-02*, 2010, pp. 1106.
7. Jhu C.-Y., Wang Y.-W., Wen C.-Y., Shu C.-M. Thermal runaway potential of LiCoO_2 and $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ batteries determined with adiabatic calorimetry methodology. *Appl. Energy*, 2012, vol. 100, pp. 127–131.
8. Lu T.-Y., Chiang C.-C., Wu S.-H., Chen K.-C. et al. Thermal hazard evaluations of 18650 lithium-ion batteries by an adiabatic calorimeter. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2013, vol. 114, pp. 1083–1088.
9. Ralbovsky P. Application of adiabatic and isothermal calorimetry in studying battery material properties and small cells. *Meeting Abstracts, V. MA2012-02*, 2012, pp. 1007.
10. Wang H., Li J.-j., Wang L., Yang J.-p. et al. Application of adiabatic reaction calorimeter in safety research of lithium ion battery. *Xin Cailiao Chanye*, 2013, pp. 53–58.
11. Wu Y.F., Brun-Buisson D., Genies S., Mattera F., Merten J. Thermal behavior of lithium-ion cells by adiabatic calorimetry: One of the selection criteria for all applications of storage. *ECS Trans.*, 2009, vol. 16, pp. 93–103.
12. Pesaran A.A., Russell D.J., Crawford J.W., Rehn, E.A., Lewis R. A unique calorimeter-cycler for evaluating high-power battery modules. *13th Annual Battery Conference*, 1998, Long Beach, California.
13. Ralbovsky P., Chippett S., Singh S.K., Kotherithara R. An improved automatic pressure-tracking adiabatic calorimeter for chemical process safety, hazard screening, counter-terrorism and battery safety. *Proc. NATAS Annu. Conf. Therm. Anal. Appl.*, 2003, vol. 31st, pp. 105/1–105/10.
14. Xiao M., Choe S.-Y. Theoretical and experimental analysis of heat generations of a pouch type LiMn_2O_4 /carbon high power Li-polymer battery. *J. Power Sources*, 2013, vol. 241, pp. 46–55.
15. URL: (<http://www.thermalhazardtechnology.com/>).
16. URL: (<http://www.kryotherm.ru/>).
17. Mochalov S.E., Antipin A.V., Kolosnitsyn V.S. [Multichannel test system for secondary chemical current sources and electrochemical cells]. *Nauchnoe Priborostroenie* [Science Instrumentation], 2009, vol. 19, no. 3, pp. 88–92. (In Russ.).
18. URL: (<http://geoin.org/dsp/index.html/>).
19. Kolosnitsyn V., Kuzmina E., Mochalov S. et al. The calorimetric study of electrochemical process in the lithium-sulphur cells. *Meeting abstract 225th ECS Meeting, Orlando, FL.*, 2014, Abstract 123.
20. Kolosnitsyn V., Kuzmina E., Mochalov S., Nurgaliev A. Effect of current density on the heat generation of lithium-sulphur batteries during charge and discharge. *Meeting abstract 17th International Meeting on Lithium Batteries, Como, Italy*, 2014, Abstract 575.
21. Seo J., Kim C.-S., Zaghbi K., Prakash J. Thermal characterization of Li/sulfur cells using isothermal micro-calorimetry. *Electrochemistry Communications*, 2014, vol. 44, pp. 42–44.

Contacts: Kolosnitsyn Vladimir Sergeevich,
kolos@arb.ru

Article received in edition: 11.02.2015