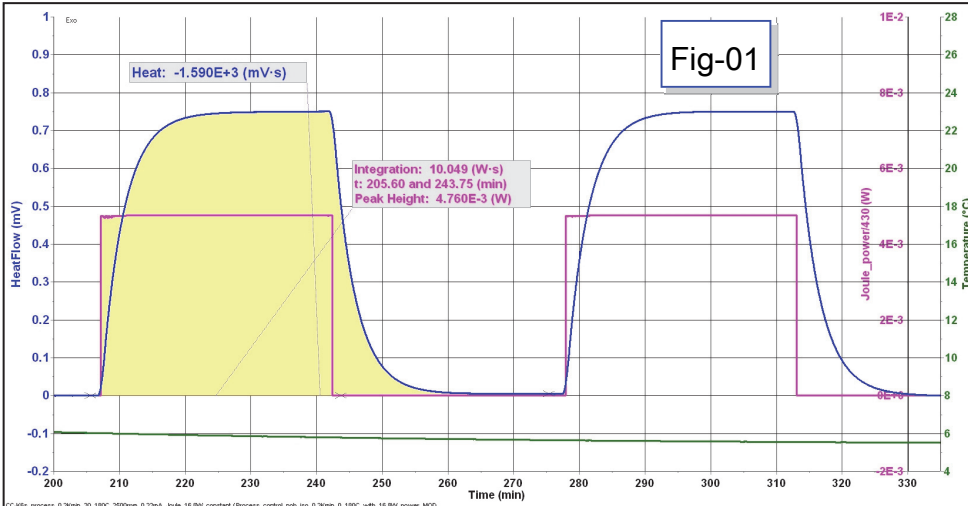


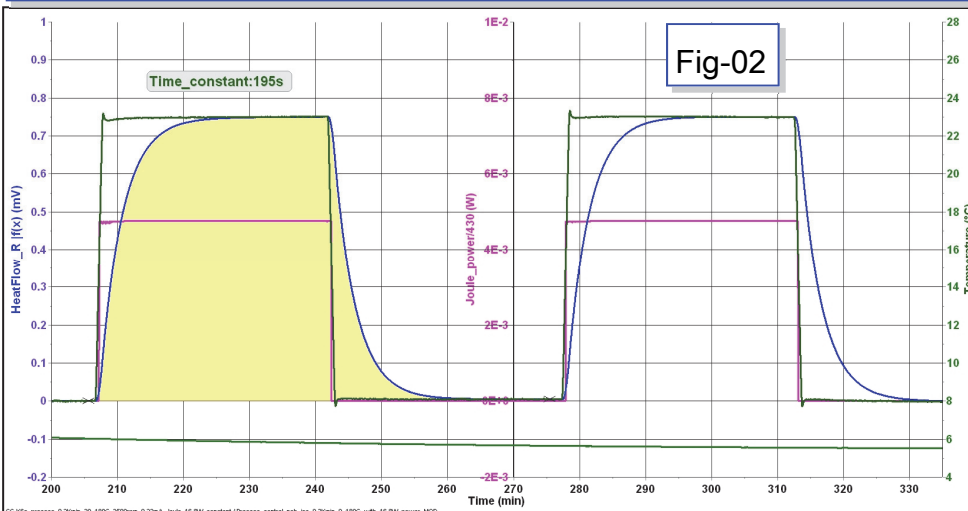
Technical Note テクニカルノート No.AKTS-08R/1 2023-06-25

Title: AKTS_TAdmによる熱流信号のジュール熱校正

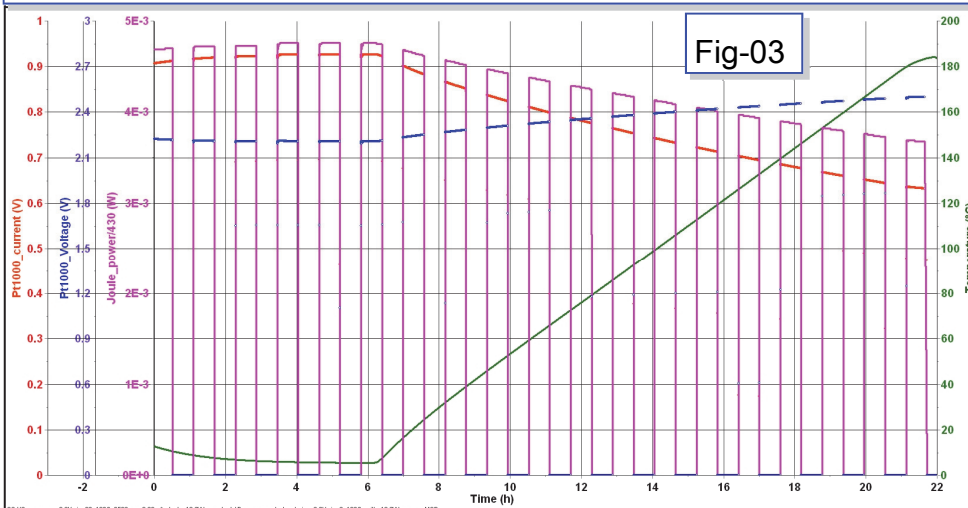
Fig_01 : ジュール熱4.76mW投入時の熱流信号と得られた検出感度 6.32W/V



Fig_02 : 緑色曲線はInverse_Filtering機能による時定数補正後の熱流信号



Fig_03 : 青色曲線:Pt1000印加電圧, 橙色曲線:Pt1000電流値, 桃色曲線:印加電力



当社はリチウムイオン電池の充放電サイクル熱流同時測定システムの特注品生産をしています。21700タイプなどの円筒形電池はC80やSuperCRCなど試料容器と同サイズです。

これらの熱流検出モジュールのジュール熱校正はジュール熱ヒータを内蔵したダミーセルを使用します。DSCの低融点金属の融解熱を利用する手法と違って、必要に応じてどの温度領域でも検出感度校正が可能です。

Fig_01は6°Cの等温条件でJoule熱_4.76mWを

38.15min間通電して得られた熱流信号です。

熱流検出感度は $10.05/1.590 = 6.320W/V$ となります。熱流信号が1mV発生したときの発熱速度は6.32mWであることを意味します。

CRCなどmL_DSCは試料容器や熱流検出器の熱容量が大きく、熱流信号の時定数も大きくなります。そのため熱流信号に対して時定数補正することが必須です。

Fig_02はAKTSソフトの時定数補正機能を使い、時定数が195sであることを求めて時定数補正したものです。投入ジュール熱は矩形波ですが、時定数補正をすることで熱流信号も矩形波になります。

熱流検出感度には温度依存性があります。Fig-03では0.2K/minで5°C~180°C間で時定数補正データを13本を専用タイマーで自動測定したものです。

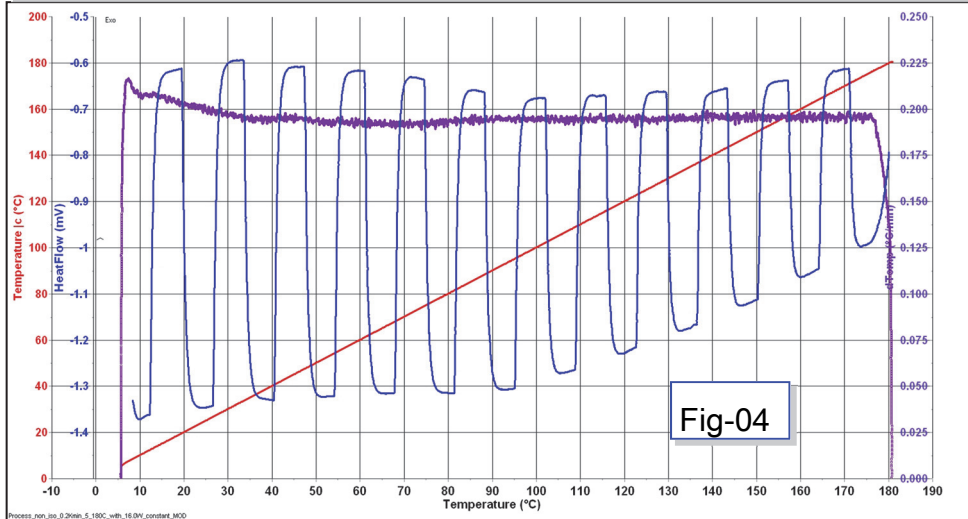


次ページにジュール熱校正の解析方法を説明します。

Technical Note テクニカルノート No.AKTS_08R/2 2023-06-20

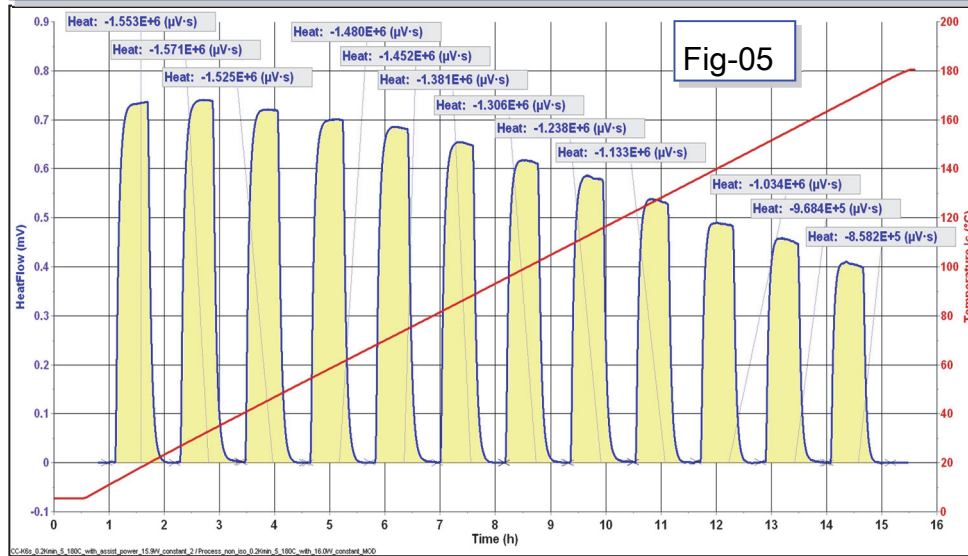
Title: AKTS_TAdmによる熱流信号のジュール熱校正

Fig_04 : 0.2K/minでジュール熱投入時の熱流信号 単位はmVです。



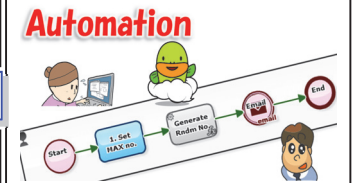
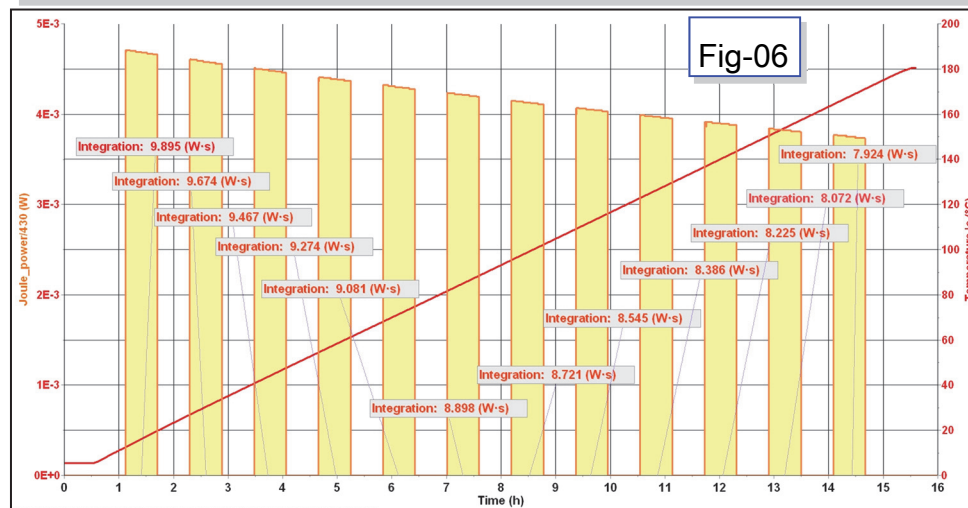
Fig_04はFig_03の6~22時間のJoule熱供給時の熱流信号を温度スケールで表示しています。ジュール熱ヒータは試料容器表面の温度計測のためPt1000を使用しています。測温抵抗体Pt1000の抵抗値は0°C_1000Ω,180°Cでは1685Ωであり、ジュール熱発生のため一定電流を流した場合、温度上昇とともに供給電力はFig_03桃色曲線に示すように減衰します。昇温速度0.21~0.19 K/minとなっています。

Fig_05 : 熱流信号ベースラインをSplineの手動操作で直線化してピーク積分



Fig_05はAKTS_TAdmソフトのBaseline_Construction機能能(により手動操作でベースラインドリフトを直線化し補正したものです。ジュール熱投入時間が40minジュール熱停止時間が30minの周期であるため、ジュール熱校正の熱流信号は無信号の位置を特定することができるので、手動操作で熱流信号のドリフト曲線を定義できます。昇温プロセスで既知ジュール熱を投入したときの各々の熱流信号データの12組を積分処理したものです。1回目の熱流信号のピーク面積は1,553mV.sが得られました。

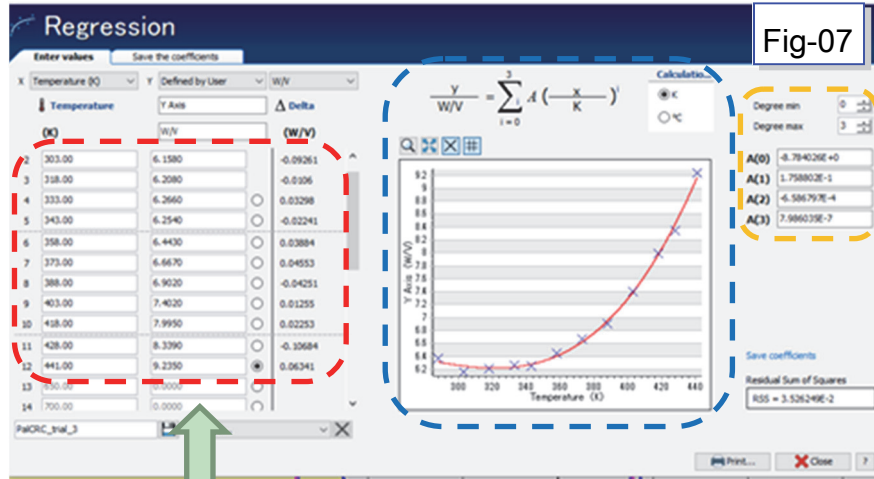
Fig_06 : 0.2K/minで昇温時に投入したジュール熱の供給電力の測定データ



Fig_06に示す各投入電力の積分値は投入したジュール熱を示します。1回目の投入ジュール熱は9,895mW.s (J)です。15°C付近の熱流感度は $9,895/1,553 = 6.372W/V$ となります。

Technical Note テクニカルノート No.AKTS_08R/3 2023-06-20

Title:AKTS_TAdmによる熱流信号のジュール熱校正の仕組み



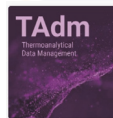
AKTS_TAdmソフトウェアには計算機能に温度と測定信号の関係を関数化するRegression_toolがあります。



比熱容量の温度依存性から比熱値を温度関数に変換したり、熱膨張曲線から熱膨張を温度関数に変換する機能です。

温度 (K)	Y 軸 (W/V)	Delta (W/V)
288.00	6.3720	0.05911
303.00	6.1580	-0.09261
318.00	6.2080	-0.0106
333.00	6.2660	0.03298
343.00	6.2540	-0.02241
358.00	6.4430	0.03884
373.00	6.6670	0.04553
388.00	6.9020	-0.04251
403.00	7.4020	0.01255
418.00	7.9950	0.02253
428.00	8.3390	-0.10684
441.00	9.2350	0.06341

Excelを使って計算できるけど!



を使えば簡単



このページでは熱流検出感度の温度依存性から熱量計の熱流検出感度を温度関数に変換する操作手順を説明します。

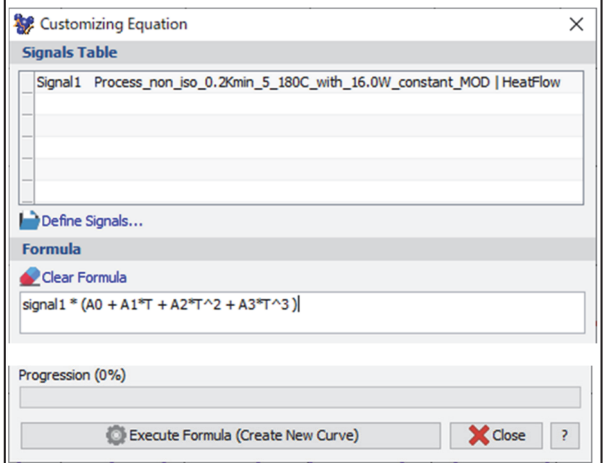
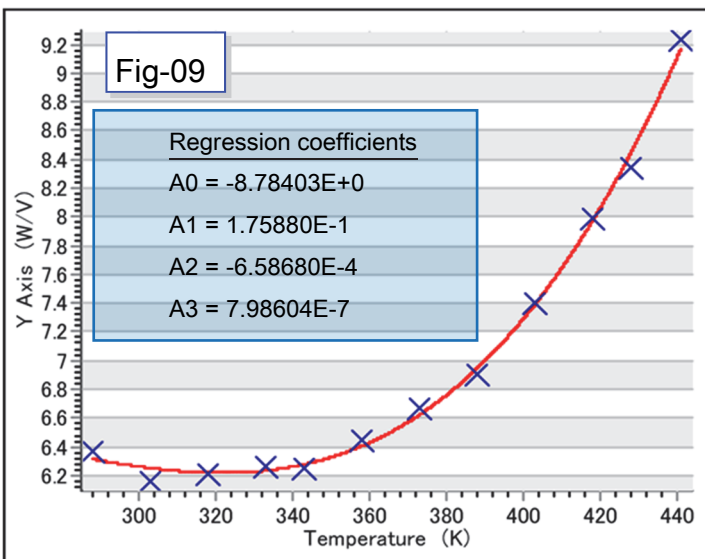
Fig_08のテーブルはFig_05とFig_06から各温度域における熱流検出感度を示しています。

このテーブルをFig_07の赤破線枠内に登録します。Fig_07の青破線枠は入力すると即時に3次関数としてFittingされて3次関数とRSSが表示されます。関数の次数はオレンジ色破線枠で1,2,3,n次など自由に設定可能です。

Fig_09は得られた計算結果（関数式）をPDFファイルで出力したものです。

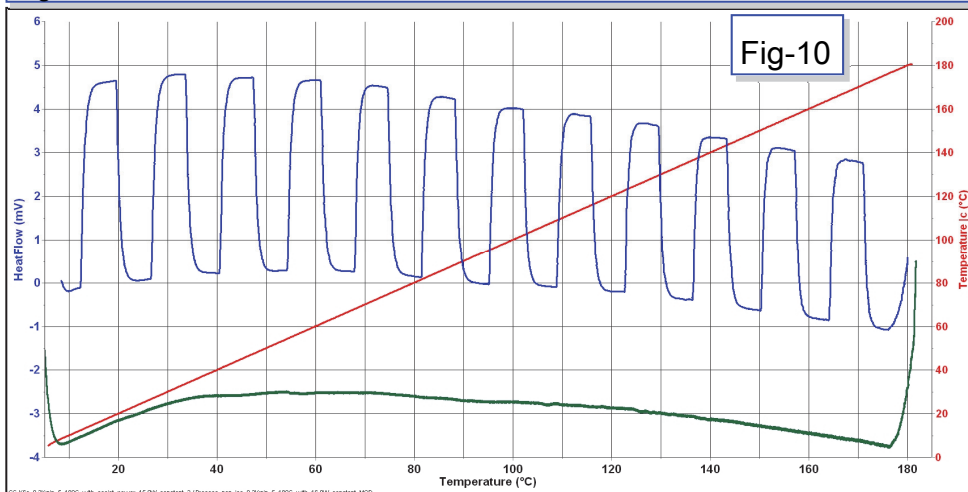
熱流信号signal1に熱流検出感度関数を積算すれば、熱流信号は次ページに示すジュール熱校正されたmW単位の信号に変換されます。

signal1 * (A0 + A1*T + A2*T^2 + A3*T^3)
A0,A1,A2,A3はFig_09で得られた定数を使いmV単位熱流信号をCustomizing Equation機能を使ってmW単位の熱流信号に変換します。
このようにAKTS_TAdmソフトウェアにはPalCRCに必要な解析機能が装備されています。



Title: AKTS_TAdm による熱流信号のジュール熱校正の仕組み

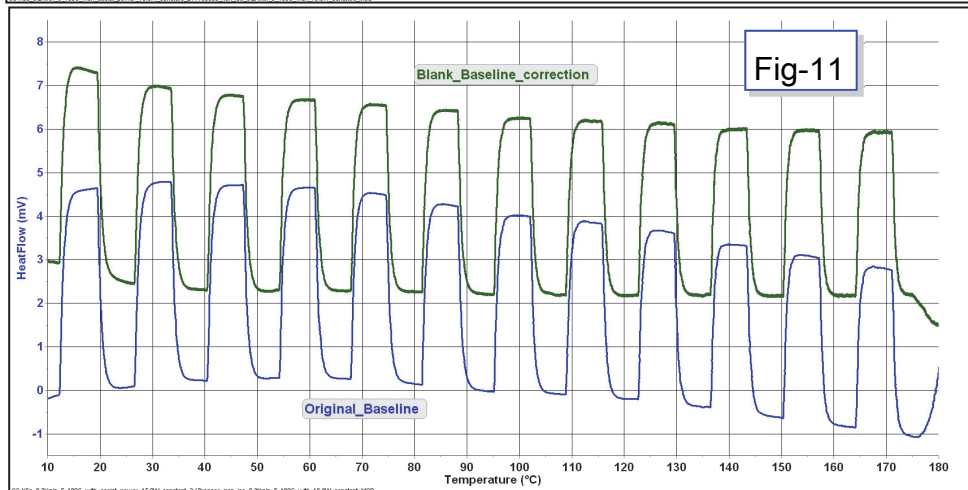
Fig_10、11 : 0.2K/min昇温時のジュール熱投入の熱流曲線とBlank補正有無



Fig_10の青色曲線はFig_04のmVスケールの測定データをジュール熱校正定数によりmWスケールに変換しています。熱流データのベースライン変動は5~180°Cで1.5mWでそれほど大きくはありません。

緑色曲線は同条件の0.2K/minで測定したBlank測定ベースラインです。この熱流データもほぼ同様に変動幅が1.5mWです。

Fig_11の緑色曲線はFig_10の青色曲線を緑色曲線で差引いたBlank補正曲線です。熱流信号のドリフト量が0.7mWに改善されています。



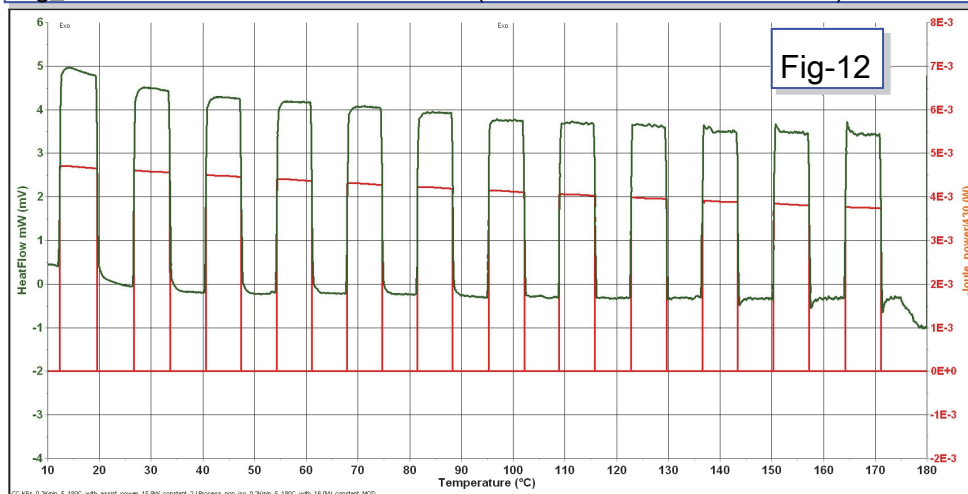
Fig_12はFig_14でBlank補正された信号を時定数補正して熱流信号の応答を改善しています。赤色曲線が投入されたジュール熱(矩形)、緑色曲線も時定数補正前の曲線に比較すると矩形に近づきます。

AKTS_TAdmソフトウェアは

- ①Inverse_Filtering 時定数補正機能
- ②信号間の計算機能
Blank補正機能
- ③温度依存性計算機能
ジュール熱校正曲線算出
- ④校正曲線による補正計算
- ⑤熱流信号のベースラインを定義するときのTangential_SigmoidやSpline機能

などによりさまざまな熱量計の測定データをさらに高精度で解析することができます。

Fig_12 : ジュール熱投入時の熱流曲線 (Blank補正、時定数補正済み)



AKTSソフトウェアのTK,TKsd,TSの基礎的な解析機能がTAdm (Thermal Analysis data management) と呼ばれる汎用熱分析データ解析ソフトウェアです。

Palmetrics 株式会社パルメトリクス はんのう研究所
〒357-0038 埼玉県飯能市仲町27-20 コンドウ交栄ビル
電話 042-978-8655 FAX 042-978-8664