

Электрохимическая энергетика. 2023. Т. 23, № 2. С. 80–86

*Electrochemical Energetics*, 2023, vol. 23, no. 2, pp. 80–86

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2023-23-2-80-86>, EDN: IFWANH

Научная статья

УДК 543.637.5

## МОДЕРНИЗАЦИЯ АНАЛИЗАТОРА ТЕМПЕРАТУРЫ ВСПЫШКИ ПЭ-ТВЗ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЖАРОБЕЗОПАСНОСТИ ЭЛЕКТРОЛИТНЫХ СИСТЕМ ЭНЕРГОЕМКИХ АККУМУЛЯТОРОВ

**В. Ю. Мишинкин<sup>✉</sup>, Г. Б. Камалова, Е. В. Кузьмина, В. С. Колосницын**

*Уфимский Институт химии – обособленное структурное подразделение  
Уфимского федерального исследовательского центра РАН  
Россия, 450054, г. Уфа, проспект Октября, д. 71*

**Мишинкин Вадим Юрьевич**, кандидат химических наук, младший научный сотрудник, [mishinkin-vadim@yandex.ru](mailto:mishinkin-vadim@yandex.ru), <https://orcid.org/0000-0003-0661-0400>

**Камалова Гузель Басировна**, младший научный сотрудник, [bonk7@mail.ru](mailto:bonk7@mail.ru), <https://orcid.org/0000-0002-8441-474X>

**Кузьмина Елена Владимировна**, кандидат химических наук, заведующий лабораторией, [kuzmina@anrb.ru](mailto:kuzmina@anrb.ru), <https://orcid.org/0000-0002-3758-4762>

**Колосницын Владимир Сергеевич**, доктор химических наук, профессор, заведующий отделом, [kolos@anrb.ru](mailto:kolos@anrb.ru), <https://orcid.org/0000-0003-1318-6943>

**Аннотация.** Выполнена модернизация анализатора температуры вспышки ПЭ-ТВЗ. Объем пробы уменьшен с 70 до 5 мл. Перемешивание конденсированной и газовой-паровой фазы осуществляется одновременно. Измерительный ртутный термометр заменен на электронный. Корректность измерения температуры вспышки модернизированным прибором проверена на образцах, обладающих температурой вспышки в диапазоне 25–170°C. Коэффициент корреляции между измеренными температурами вспышки образцов анализатором температуры вспышки ПЭ-ТВЗ и модернизированным составил 99.9%, расхождение измеренных величин не превышает 1°C. Модернизация прибора позволила в 14 раз снизить расход образцов с сохранением точности измерения температуры вспышки.

**Ключевые слова:** температура вспышки, электролиты, литий-ионный аккумулятор

**Благодарности.** Работа выполнена в рамках государственного задания: тема № 121111900148-3.

**Для цитирования:** Мишинкин В. Ю., Камалова Г. Б., Кузьмина Е. В., Колосницын В. С. Модернизация анализатора температуры вспышки ПЭ-ТВЗ для определения пожаробезопасности электролитных систем энергоемких аккумуляторов // Электрохимическая энергетика. 2023. Т. 23, № 2. С. 80–86. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2023-23-2-80-86>, EDN: IFWANH

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0)

Article

### **Modernization of the flash point tester PE-TVZ for determining fire safety of electrolyte systems of energy-intensive batteries**

**V. Yu. Mishinkin<sup>✉</sup>, G. B. Kamalova, E. V. Kuzmina, V. S. Kolosnitsyn**

*Ufa Institute of Chemistry, Ufa Federal Research Center, Russian Academy of Sciences  
71 Oktyabrya Avenue, Ufa 450054, Russia*

**Vadim Yu. Mishinkin**, [mishinkin-vadim@yandex.ru](mailto:mishinkin-vadim@yandex.ru), <https://orcid.org/0000-0003-0661-0400>

**Guzel B. Kamalova**, [bonk7@mail.ru](mailto:bonk7@mail.ru), <https://orcid.org/0000-0002-8441-474X>

**Elena V. Kuzmina**, [kuzmina@anrb.ru](mailto:kuzmina@anrb.ru), <https://orcid.org/0000-0002-3758-4762>

**Vladimir S. Kolosnitsyn**, [kolos@anrb.ru](mailto:kolos@anrb.ru), <https://orcid.org/0000-0003-1318-6943>

**Abstract.** The flash point tester PE-TVZ was modernized. The sample volume was reduced from 70 to 5 ml. Mixing of the condensed and gas-vapor phases was done simultaneously. The mercury thermometer was replaced by an electronic one. The correctness of the flash point measurement by the modernized device was tested on the samples with the flash point in the range of 25–170°C. The correlation coefficient between the measured flash points of the samples using the flash point tester PE-TVZ and the modernized one was 99.6%, the discrepancy between the measured values not exceeding 1°C. Modernization of the tester made it possible to reduce the amount of samples used by a factor of 14 while maintaining the accuracy of measuring the flash point.

**Keywords:** flash point, electrolytes, lithium-ion batteries

**Acknowledgments.** The work was carried out within the framework of the state assignment: task No. 121111900148-3.

**For citation:** Mishinkin V. Yu., Kamalova G. B., Kuzmina E. V., Kolosnitsyn V. S. Modernization of the flash point tester PE-TVZ for determining fire safety of electrolyte systems of energy-intensive batteries. *Electrochemical Energetics*, 2023, vol. 23, no. 2, pp. 80–86 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2023-23-2-80-86>, EDN: IFWANH

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC-BY 4.0)

## ВВЕДЕНИЕ

При разработке новых жидкофазных материалов для различных применений на основе органических соединений большое внимание уделяется их безопасности [1]. Одним из критериев, характеризующих опасность веществ, является температура вспышки. Температура вспышки – это наименьшая температура горючего вещества, при которой в условиях испытания над его поверхностью образуется смесь паров и газов с воздухом, способная воспламениться от источника пламени, но скорость их образования еще недостаточно высока для последующего горения. Существуют два метода определения температуры вспышки – в закрытом [2] и открытом [3] тиглях.

Следует отметить, что методы определения температуры вспышки в закрытом тигле обычно дают более надежные результаты, поскольку воспроизводимые условия эксперимента технически проще реализовать. Методы определения температуры вспышки в открытом тигле более чувствительны к условиям определения и особенно чувствительны к сквознякам. Тем не менее, температуры вспышки также определяют и в открытых тиглях, поскольку они имитируют воспламеняемость в открытых средах.

При определении температуры вспышки используют несколько способов поджига смеси паров исследуемых веществ с воздухом: зажигание газовым пламенем (описывается в ГОСТах), нитью накала или с помощью электрических искр. Обычно электрическое зажигание дает более высокие температуры вспышки, чем зажигание газовым пламенем.

Примером метода определения температуры вспышки в открытом тигле является метод Кливленда [3]. Он предназначен для веществ с температурой вспышки выше 70°C. Объем исследуемого образца составляет 70–80 мл, образец во время измерения не перемешивается, источником воспламенения служит газовое пламя.

Определение температуры вспышки в закрытом тигле можно проводить по ГОСТу Р ИСО 13736-2010 (метод Абея) [4] и по ГОСТу Р 54279-2010 (метод Пенски – Мартенса) [5]. Метод Абея предназначен для определения температуры вспышки в диапазоне от –30 до 70°C, а метод Пенски – Мартенса – для температур выше 20°C. Стандартные объемы образцов составляют 71–84 мл и 68–70 мл соответственно. Для обоих методов образец и его пары перемешивают во время нагревания, а при поднесении источника огня перемешивание останавливают, чтобы избежать колебаний температуры внутри образца.

Таким образом, при определении температуры вспышки как в открытом, так и закрытом тиглях объем одной пробы составляет 70–80 мл. Однако при выполнении поисковых исследований, направленных на разработку новых материалов, таких объемов реактивов может не быть в силу их высокой стоимости или ограниченной доступности. Так, например, при разработке электролитов для литий-ионных аккумуляторов нового поколения проблемы безопасности имеют критическое значение, так как литий-ионные аккумуляторы получили широкое применение в самых разнообразных областях современной техники – от детских игрушек до электротранспорта, станций резервного хранения и накопления электроэнергии. При этом используемые компоненты электролитных растворов весьма дорогостоящи и зачастую труднодоступны. Поэтому необходимо наличие приборов для корректного определения температуры вспышки небольших объемов жидкости.

Температура вспышки не является абсолютным физико-химическим свойством вещества, поскольку зависит от условий определения (геометрии и типа тигля, скорости перемешивания, скорости нагревания, метода воспламенения, системы фиксации вспышки и т. д.). Поэтому для корректного сравнения температуры вспышки разных объектов должны быть определены только в стандартизованных условиях. В работе [6] отмечено, что при уменьшении объема образца с 65–70 мл до 12 мл определенная температура вспышки снижается на несколько градусов (до 50°C) в зависимости от образца. В работе [7] также отмечается важность определения температур вспышки в стандартизованных условиях.

Цель работы – модернизация анализатора температуры вспышки ПЭ-ТВЗ, предназначенного для определения температуры вспышки по ГОСТ Р 54279-2010 (по методу Пенски – Мартенса) для минимизации объема исследуемых образцов с сохранени-

ем условий измерений и получения воспроизводимых величин температуры вспышки.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе использовали следующие реактивы: октан (х.ч.), нонан (х.ч.), декан (х.ч.), ундекан (х.ч.), тридекан (х.ч.), гексадекан (х.ч.), тетраметилсульфон (сульфолан) (Sigma-Aldrich, США, 99.9%), пропиленкарбонат (Merck, Германия, 99%) и коммерческий электролит для литий-ионного аккумулятора (1М раствор  $\text{LiPF}_6$  в смеси диметилкарбоната (DMC), этилметилкарбоната (EMC) и этиленкарбоната (EC) (20:45:20 % масс.) с добавкой винилкарбоната (VC, 1%), содержание воды и кислоты ниже 20 ppm).

Измерение температур вспышки в закрытом тигле различных веществ проводили с помощью стандартного (рис. 1, а) и модернизированного (рис. 1, б) анализатора ПЭ-ТВЗ (ООО «НПП «Экрос-Юг», Россия).

Температуры вспышки образцов корректировали с учетом фактического атмосферного давления во время измерения до стандартного атмосферного давления в соответствии с формулой:

$$t_c = t_0 + 0.25(101.3 - p),$$

где  $t_c$  – температура вспышки при стандартном атмосферном давлении, °С;  $t_0$  – наблюдаемая температура вспышки, °С;  $p$  – фактическое атмосферное давление, кПа; 0.25 – постоянный коэффициент, °С/кПа; 101.3 – стандартное атмосферное давление, кПа.

При ожидаемой температуре вспышки ниже 50°C испытательный тигель и образец охлаждали на 20°C ниже ожидаемой температуры вспышки. Если температура вспышки была выше 50°C, образец в тигель загружали при комнатной температуре. Загрузку исследуемого образца в испытательный тигель осуществляли с помощью мерного цилиндра. После загрузки исследуемого образца тигель закрывали крышкой с установленными запальником и перемешивающим устройством.

Собранный измерительный тигель опускали в цилиндрическую печь прибора. Включали перемешивание и нагрев. Скорость нагрева регулировали мощностью нагрева. До достижения температуры ниже ожидаемой температуры вспышки на 15°C скорость нагрева составляла 5-6°C/мин, затем скорость нагрева уменьшали до 1-2°C/мин.

За температуру вспышки каждого определения принимали показания термометра в момент четкого появления первого (синего) пламени над поверхностью вещества внутри прибора. После окончания измерения температуры вспышки отключали нагрев и дожидались полного охлаждения испытательного тигля и печи до комнатной температуры. Все измерения проводили трижды, за температуру вспышки прини-

мали среднее значение [8]. Ошибка в параллельных измерениях не превышала 0.8%.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Принципиальное устройство анализатора температуры вспышки ПЭ-ТВЗ

Анализатор ПЭ-ТВЗ предназначен для определения температуры вспышки в широком диапазоне температур (25–370°C). Метод предполагает одновременное перемешивание жидкого образца и парогазовой фазы во время нагревания. Воспламенение проверяется посредством подвода пламени горелки при остановленном перемешивании.

Эскиз измерительной системы, включающей испытательный тигель с ручкой, крышку, перемешивающее устройство,

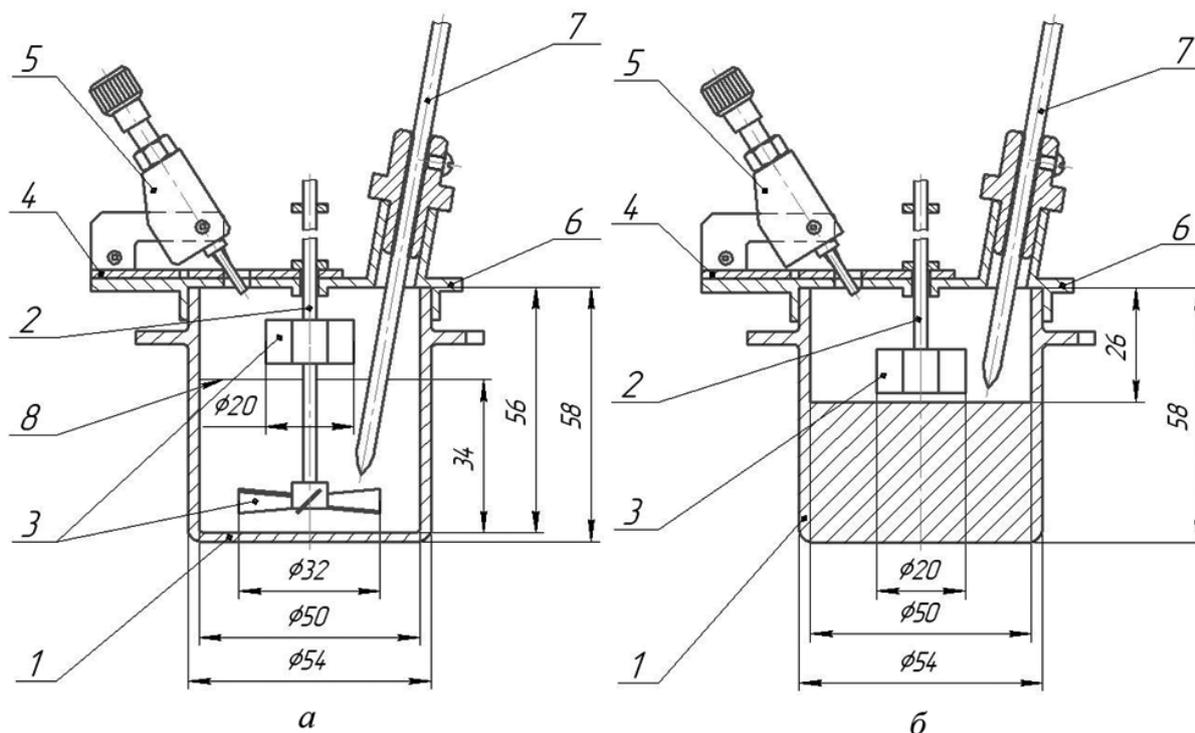


Рис. 1. Измерительная часть аппарата определения температуры вспышки, стандартизованная по ГОСТ Р 54279-2010 (а) и модифицированная (б): 1 – испытательный тигель, 2 – ось мешалки, 3 – пропеллер, 4 – заслонка в крышке тигля для подведения пламени горелки, 5 – поджигающее устройство, 6 – крышка, 7 – термометр, 8 – метка уровня жидкости

Fig. 1. Fig. 1. Measuring part of the tester for determining the flash point standardized according to GOST R 54279-2010 (a) and modified (b). Symbols in the Figs.: 1 – test crucible, 2 – stirrer shaft, 3 – propeller, 4 – damper in the crucible lid for bringing the burner flame, 5 – igniter, 6 – lid, 7 – thermometer, 8 – liquid level mark

измерительный термометр, представлен на рис. 1, а. Объем образца в испытательном тигле составляет 70 мл. Глубина тигля 58 мм, уровень заполнения тигля находится на высоте 34 мм, свободное пространство для формирования парогазовой смеси 24 мм.

На перемешивающем устройстве размещены две мешалки 3: одна находится на дне испытательного тигля и полностью погружена в образец, вторая расположена под крышкой. Первая мешалка перемешивает жидкую фазу, вторая – парогазовую.

Через специальное отверстие помещен измерительный термометр 7, так чтобы его измерительная часть (колба с ртутью) была опущена в середину объема образца.

#### *Уменьшение рабочего объема испытательного тигля*

Поскольку при одинаковой температуре скорость испарения образца определяется площадью его поверхности и скоростью перемешивания, для обеспечения идентичного состава парогазовой фазы над исследуемым образцом в испытательном тигле было принято решение сохранить диаметр испытательного тигля и перемешивание. Для уменьшения объема образца уменьшили глубину испытательного тигля (см. рис. 1, б) с сохранением его внешних габаритных размеров. Объем тигля, предназначенный для формирования парогазовой смеси, сохранили, как в стандартном тигле (см. рис. 1, а). Глубина тигля составила 26 мм, высота слоя конденсированной фазы – 2.5 мм.

Для обеспечения перемешивания жидкой и парогазовой фаз использовали одну мешалку, частично погруженную в испытуемый образец (см. рис. 1, б).

Таким образом, для уменьшения объема образца был изготовлен новый испытательный тигель из латуни с сохранением внутреннего диаметра (площади поверхности конденсированной фазы) и свободным объемом для парогазовой фазы.

#### *Замена термометра*

Одним из важных элементов в аппарате для определения температуры вспышки является термометр. Ртутный термометр, входящий в комплект поставки анализатора, не удобен в использовании, поскольку показания ртутного термометра трудно читаемы и существует достаточно высокий риск его повреждения. Кроме того, из-за уменьшения толщины слоя анализируемого образца колба с ртутью термометра полностью в образец не погружалась, в результате чего показания термометра некорректно отражали температуру жидкой фазы. Поэтому ртутный термометр был заменен на электронный термометр с термопарой типа К, что допускается ГОСТом. Для поддержания щупа термометра в заданном положении была изготовлена муфта из латуни с фиксирующим винтом.

Результаты измерений температуры вспышки с помощью стандартного и модернизированного анализатора ПЭ-ТВЗ суммированы на рис. 2. Тангенс угла наклона прямой, описывающей зависимость температуры вспышки, измеренной в модифицированном тигле, от температуры вспышки, измеренной в стандартном тигле, составляет 0.9897. А коэффициент корреляции между измеренными температурами вспышки на обоих приборах – 99.99%. Расхождение измеренных величин температуры вспышки не превышает 1°C.

Дополнительно на примере сульфолана нами было оценено влияние объема вещества на определяемую температуру вспышки. Установлено, что увеличение объема образца с 5 до 20 мл в модифицированном тигле не привело к изменению определенной величины температуры вспышки, которая составила 161-162°C.

#### **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

В результате проведенной работы был модернизирован аппарат определения температуры вспышки ПЭ-ТВЗ – уменьшен объем тигля с 70 до 5 мл, для перемешива-

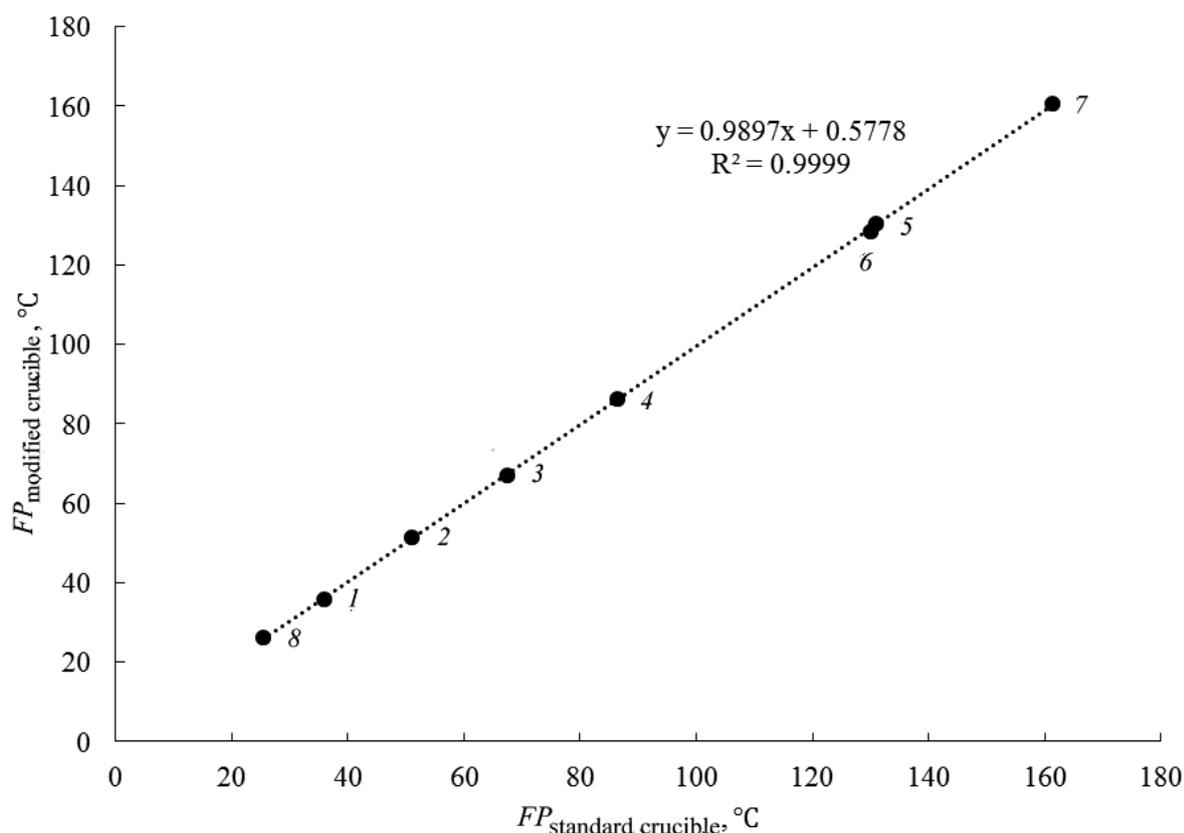


Рис. 2. Корреляция температуры вспышки (FP), измеренной в модифицированном и стандартном закрытых тиглях. Образцы: 1 – нонан, 2 – декан, 3 – ундекан, 4 – тридекан, 5 – гексадекан, 6 – пропиленкарбонат, 7 – сульфолан, 8 – коммерческий электролит для литий-ионных аккумуляторов

Fig. 2. Flash point correlation measured in modified and standard closed cups. The samples: 1 – nonane, 2 – decane, 3 – undecane, 4 – tridecane, 5 – hexadecane, 6 – propylene carbonate, 7 – sulfolane, 8 – commercial electrolyte for lithium-ion batteries

ния жидкой и парогазовой фазы используется одна мешалка, частично погруженная в жидкую фазу, ртутный термометр заменен на электронный с термопарой типа К.

Корректность измерения температуры вспышки модернизированным прибором была проверена на образцах, обладающих температурой вспышки в диапазоне 25–170°C. Коэффициент корреляции меж-

ду температурами вспышки различных веществ, измеренными анализатором температуры вспышки ПЭ-ТВЗ и модернизированным, составил 99.9%, расхождение измеренных величин не превышает 1°C. Модернизация анализатора температуры вспышки ПЭ-ТВЗ позволила в 14 раз уменьшить объем исследуемых образцов с сохранением точности измерения температуры вспышки.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bagheri M., Borhani T. N. G., Zahedi G. Estimation of flash point and autoignition temperature of organic sulfur chemicals // Energy Conversion and Management. 2012. Vol. 58. P. 185–196. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2012.01.014>

2. ГОСТ 6356-75 Нефтепродукты. Метод определения температуры вспышки в закрытом тигле. М. : Стандартинформ, 1977. 30 с.

3. ГОСТ 4333-2021 Нефтепродукты. Методы определения температур вспышки и воспламенения

в открытом тигле. М. : Институт стандартизации, 2021. 20 с.

4. ГОСТ Р ИСО 13736-2010 Жидкости горючие. Определение температуры вспышки в закрытом тигле Абеля. М. : Стандартинформ, 2012. 23 с.

5. ГОСТ Р 54279-2010 Нефтепродукты. Методы определения температуры вспышки в аппарате Пенски–Мартенса с закрытым тиглем. М. : Стандартинформ, 2019. 32 с.

6. Hess S., Wohlfahrt-Mehrens M., Wachtler M. Flammability of Li-Ion Battery Electrolytes: Flash Point and Self-Extinguishing Time Measurements // Journal

of The Electrochemical Society. 2015. Vol. 162, № 2. P. A3084–A3097. <https://doi.org/10.1149/2.0121502jes>

7. Swiderska-Mocek A., Jakobczyk P., Rudnicka E., Lewandowski A. Flammability parameters of lithium-ion battery electrolytes // Journal of Molecular Liquids. 2020. Vol. 318. Article number 113986. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113986>

8. ГОСТ Р 8.736-2011 Государственная система обеспечения единства измерений. Измерения прямые многократные. Методы обработки результатов измерений. Основные положения. М. : Стандартинформ, 2019. 20 с.

#### REFERENCES

1. Bagheri M., Borhani T. N. G., Zahedi G. Estimation of flash point and autoignition temperature of organic sulfur chemicals. *Energy Conversion and Management*, 2012, vol. 58, pp. 185–196. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2012.01.014>

2. GOST 6356-75 *Nefteprodukty. Metod opredeleniya temperatury vspyshki v zakrytom tigle*. [State Standard 6356-75 Petroleum products. Method for determining the flash point in a closed cup]. Moscow, Standartinform Publ., 1977. 30 p.

3. GOST 4333-2021 *Nefteprodukty. Metody opredeleniya temperatur vspyshki i vosplamneniya v otkrytom tigle* [State Standard 4333-2021 Petroleum products. Methods for determination of flash and fire points in open cup]. Moscow, Russian Institute for Standardization Publ., 2021. 20 p.

4. GOST R ISO 13736-2010 *Zhidkosti goryuchiye. Opredeleniye temperatury vspyshki v zakrytom tigle Abelya* [State Standard R ISO 13736-2010 Combustible liquids. Determination of Abel closed-cup flash point]. Moscow, Standartinform Publ., 2012. 23 p.

5. GOST R 54279-2010 *Nefteprodukty. Metody opredeleniya temperatury vspyshki v apparate Penski-Martensa s zakryтым tigle* [State Standard R 54279-2010

Petroleum products. Methods for determination of flash point in Pensky-Martens closed cup tester]. Moscow, Standartinform Publ., 2019. 32 p.

6. Hess S., Wohlfahrt-Mehrens M., Wachtler M. Flammability of Li-Ion Battery Electrolytes: Flash Point and Self-Extinguishing Time Measurements. *Journal of The Electrochemical Society*, 2015, vol. 162, no. 2, pp. A3084–A3097. <https://doi.org/10.1149/2.0121502jes>

7. Swiderska-Mocek A., Jakobczyk P., Rudnicka E., Lewandowski A. Flammability parameters of lithium-ion battery electrolytes. *Journal of Molecular Liquids*, 2020, vol. 318, article no. 113986. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113986>

8. GOST R 8.736-2011 *Gosudarstvennaya sistema obespecheniya yedinstva izmereniy. Izmereniya pryamyie mnogokratnyye. Metody obrabotki rezul'tatov izmereniy. Osnovnyye polozheniya* [State Standard R 8.736-2011 State system for ensuring the uniformity of measurements. Multiple direct measurements. Methods of measurement results processing. Main principles]. Moscow, Standartinform Publ., 2019. 20 p.

Поступила в редакцию 10.05.2023; одобрена после рецензирования 19.05.2023; принята к публикации 20.06.2023  
The article was submitted 10.05.2023; approved after reviewing 19.05.2023; accepted for publication 20.06.2023