Application Note AN-EC-010

Temperaturgeregelte ionische Leitfähigkeitsmessungen mit dem Metrohm Autolab Microcell HC-System

Ein Ansatz zur Verbesserung der Leistung von Energiespeichersystemen (z. B. Batterien und Superkondensatoren) besteht darin, die Ionenleitfähigkeit (σ_{DC}, S cm^{-1}) des Elektrolyten zu erhöhen. Die übliche Methode zur Ermittlung von σ_{DC} sind Experimente mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie (EIS) bei verschiedenen Temperaturen unter Verwendung eines 2-Elektroden-Aufbaus. Für Routinemessungen mit einer großen Anzahl von Proben, schnellem Probenaustausch oder wenn eine automatisierte Messung gewünscht wird, ist dieser Ansatz sehr praktisch, da er mit einer Fehlerreduktion und Zeitersparnis verbunden ist. Metrohm Autolab bietet als Messaufbau, das Autolab-Microcell HC-System an, das mit einem Autolab-Potentiosten/Galvanostaten inkl. FRA32M-Modul kombiniert werden kann und so eine automatische Bestimmung von temperaturabhängigen σ_{DC}-Werten ermöglicht. In dieser Application Note werden generelle Informationen über die Grundlagen der σ_{DC}-Bestimmung sowie eine beispielhafte Untersuchung von $\sigma_{DC}(T)$ für einen typischen Li-Ionen-Batterieelektrolyten vorgestellt.

GRUNDSÄTZE DER IONENLEITFÄHIGKEITSMESSUNG

Wenn eine gut leitfähige Flüssigkeit in Kontakt mit einer sperrenden Elektrode steht, können die aufgezeichneten EIS-Daten der meisten realen Systeme durch die Reihenschaltung eines Induktors (L_{Cable}), der die Induktivität der Kabel darstellt, welche die Elektroden mit dem Gerät verbinden, eines ohmschen Widerstands (R_{Bulk}), der den Widerstand für den Ionentransport im Elektrolyten beschreibt, und eines konstanten Phasenelements (CPE_{Int}), das ein nicht ideales kapazitives Verhalten der Grenzfläche berücksichtigt, beschrieben werden. (siehe Abbildung 1).

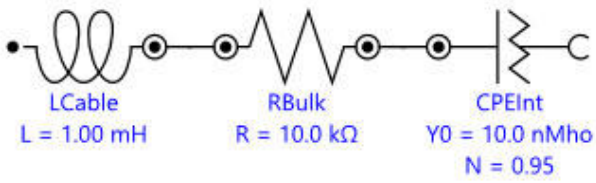


Figure 1. Ersatzschaltbild, das die Schnittstelle zwischen einem guten Ionenleiter und einer inerten Elektrode beschreibt

Es ist ein gängiges Verfahren, EIS-Daten im Nyquist-Diagramm darzustellen. Das in Abbildung 1 gezeigte Ersatzschaltbild führt aufgrund des nicht idealen kapazitiven Verhaltens der Phasengrenze, die die Z'-Achse bei R_{Bulk} schneidet, bei hohen Frequenzen zu einer leicht gekrümmten Linie (siehe Abbildung 2).

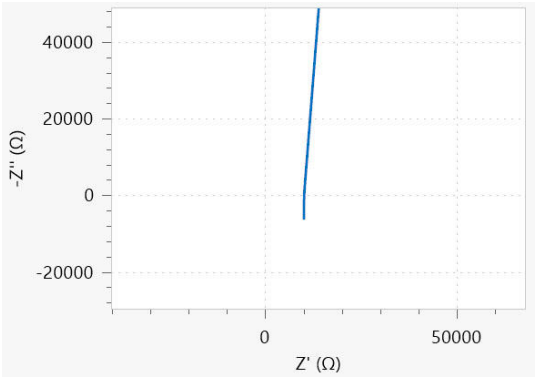


Abbildung 2. Nyquist-Diagramm entsprechend dem in Abbildung 1 dargestellten Ersatzschaltbild.

Das Nyquist-Diagramm ist jedoch nicht die beste Datendarstellung für eine geeignete Analyse, da im Hochfrequenzbereich Artefakte, die entweder auf die Kabelimpedanz oder das Vorhandensein einer Bulk-Impedanz zurückzuführen sind, zu einem zweiten Schnittpunkt mit der realen Achse des Nyquist-Diagramms führen. Daher muss darauf geachtet werden, dass Fehlinterpretationen des R_{Bulk}-Wertes vermieden werden.

Anstelle des Nyquist-Diagramms sollte ein Bode-Diagramm mit dem Betrag der Admittanz *Y* (in Siemens, *S* oder *Mho*) bevorzugt werden. Die Beziehung zwischen der Impedanz *Z* und der Admittanz ist gegeben durch:

$$Y = \frac{1}{Z} = \frac{Z'}{|Z|^2} + j\frac{Z''}{|Z|^2} \qquad 1$$

Der Real- (*Y'*) und der Imaginärteil (*Y''*) der Admittanz sind gegeben durch:

$$Y' = \frac{Z'}{|Z|^2}$$
$$Y'' = \frac{Z''}{|Z|^2} \qquad 2$$

Das Bode-Diagramm mit der Darstellung des Admittanzbetrages *Y* für das Ersatzschaltbild aus Abbildung 1 ist in Abbildung 3 dargestellt.

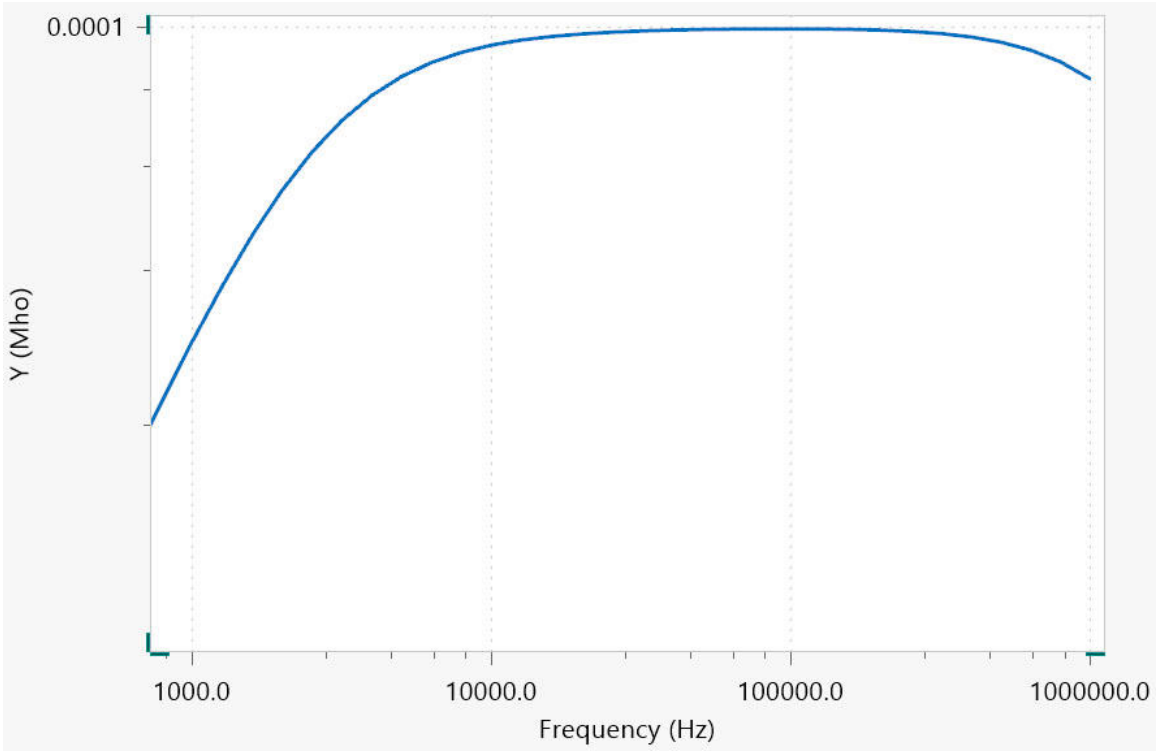


Abbildung 3. Bode-Diagramm von Y für das in Abbildung 1 dargestellte Ersatzschaltbild

Bei hohen Frequenzen nehmen die Admittanzwerte mit steigender Frequenz ab. Dies ist auf die Induktivität der Kabel zurückzuführen. Bei niedrigeren Frequenzen verläuft die Kurve parallel zur Frequenzachse. Dieser Teil wird durch den Massentransport von Ionen bestimmt und der Wert der Admittanz ist identisch mit σ_{DC} / K_{Cell} . Dabei ist K_{Cell} (cm^{-1}) die Zellkonstante, die über eine EIS-Messung eines geeigneten Leitfähigkeitsstandards (bspw. der Metrohm-Leitfähigkeitsstandard 100 µS/cm), berechnet werden kann.

Bei niedrigeren Frequenzen ist die Aufladung der Grenzflächenkapazität zu beobachten, was eine Abnahme der Admittanzwerte bewirkt.

Nach dem Anpassen (Fitten) der aufgezeichneten Daten an das Ersatzschaltbild in Abbildung 1 kann der Kehrwert des erhaltenen Wertes für R_{Bulk} mit der Zellkonstante K_{Cell} multipliziert werden, um σ_{DC} zu berechnen:

$$\sigma_{DC} = \frac{1}{R_{Bulk}} K_{Cell} \qquad 3$$

Es gibt jedoch noch weitere experimentelle Überlegungen. Zunächst einmal zeigt σ_{DC} eine signifikante Temperaturabhängigkeit, die häufig durch einen empirischen Vogel-Fulcher-Tamman-Ansatz beschrieben werden kann:

$$\sigma_{DC} = \sigma_0 exp\left(-\frac{A}{T - T_g}\right) \qquad 4$$

σ_0, A und T_g sind Anpassungsparameter. Daher muss die Probentemperatur kontrolliert werden. Häufig wird die Temperatur des Probenraums über einen externen Thermostaten geregelt, was ein relativ zeitaufwändiges Verfahren ist.

Zudem sind die meisten modernen Elektrolyte flüchtig und erfordern dichte Messzellen, die Messungen über einen großen Temperaturbereich ermöglichen.

Zu guter Letzt sind die EIS-Experimente zwar schnell, da nur die Hochfrequenzimpedanz aufgezeichnet werden muss, aber die Datenanalyse kann zeitaufwendig sein. Ein Analyse-Tool für die gemessenen EIS-Daten wie der Fit and Simulation-Befehl in NOVA ist hierfür sehr gut geeignet.

VERSUCHSAUFBAU

Die Kombination des Metrohm Autolab Microcell HC-Systems mit einem Metrohm Autolab-Potentiostaten/Galvanostaten, der mit einem FRA32M-Modul ausgestattet ist, ergibt ein temperaturgesteuertes elektrochemisches Messsystem für flüchtige Proben (Abbildung 4).



Abbildung 4. Das Autolab Microcell HC-System kombiniert mit dem Autolab PGSTAT204 und dem FRA32M-Modul

Die Zelle ist mit einer glasversiegelten Platindraht-Arbeitselektrode, sowie mit einer Platintiegel-Gegenelektrode ausgestattet und wird mit einem Zellhalter verbunden, der die Temperatur der Zelle über ein Peltier-Element regeln kann (siehe Abbildung 5). Der Zellenhalter ist mit einem Temperaturregler verbunden, der seinerseits über eine serielle RS-232-Schnittstelle mit dem PC verbunden ist und eine automatische Temperaturregelung ermöglicht. Durch spezielle NOVA-Befehle bietet das Autolab Microcell HC-System die folgenden einzigartigen Vorteile::

- Die Möglichkeit, einen Temperaturbereich zu definieren (in dieser Application Note: von 5 °C bis 60 °C).
- Die Möglichkeit, Stabilitätsbedingungen (in dieser Application Note 0,5 °C/min) sowie die Wartezeit für die maximale Temperaturabweichung zu definieren.
- Die Möglichkeit, eine Haltezeit nach Erfüllung der Stabilitätsbedingungen zu definieren.

Für die in dieser Application Note vorgestellten Messungen wird die Messzelle mit 1,0 mL einer 1 M $LiClO_4$-Lösung in Ethylencarbonat/Dimethylcarbonat (Verhältnis 1:1) gefüllt. Für die Bestimmung des K_{Cell}-Wertes wurde der Metrohm-Leitfähigkeitsstandard 100 µS/cm (6.2324.010) verwendet.

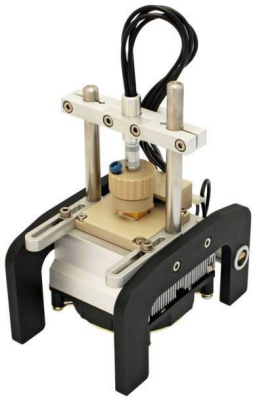


Abbildung 5. Übersicht über den Zellhalter und die elektrochemische Zelle

ERGEBNISSE UND ERLÄUTERUNG

Die Impedanz wird am OCP (Open Circuit Potential, Leerlaufpotential) in einem Frequenzbereich von 250 kHz bis 1 kHz mit einer AC-Amplitude von 10 mV (RMS) gemessen. Mit dem Befehl Fit and Simulation in NOVA werden die aufgezeichneten Daten einem Fitting-Prozess unter Verwendung eines seriellen *LRQ*-Ersatzschaltbildes unterzogen, siehe Abbildung 1. Die Impedanzspektren werden bei Temperaturen von 5 °C bis 60 °C in Schritten von 5 °C gemessen.

Messtemperaturen sowie die Temperaturstabilitätswerte können ebenfalls angegeben werden. Über ein Mitteilungsfeld kann der Wert der Zellkonstante K_{Cell} angegeben werden. In dieser Application Note ist K_{Cell} auf 15,6 cm^{-1} eingestellt.

Nach Eingabe des K_{Cell}-Wertes wird die EIS-Messung der Probe innerhalb des gewählten Temperaturbereichs durchgeführt.

Sobald die Messung beginnt, zeigt NOVA das Nyquist-Diagramm mit der Darstellung der Impedanz, das Bode-Diagramm mit der Darstellung des Impedanzbetrages Z und der Phase ϕ, das Bode-Diagramm mit der Darstellung des Admittanzbetrages *Y*, ein Diagramm mit der Darstellung des Wechselstroms und der Wechselspannung in Abhängigkeit der Zeit und das Lissajous-Diagramm mit der Darstellung der Lissajous-Figuren pro Frequenz.
Nach Abschluss der Messung wird das Arrhenius-Diagramm mit der Leitfähigkeit σ_{DC} angezeigt (Abbildung 6).

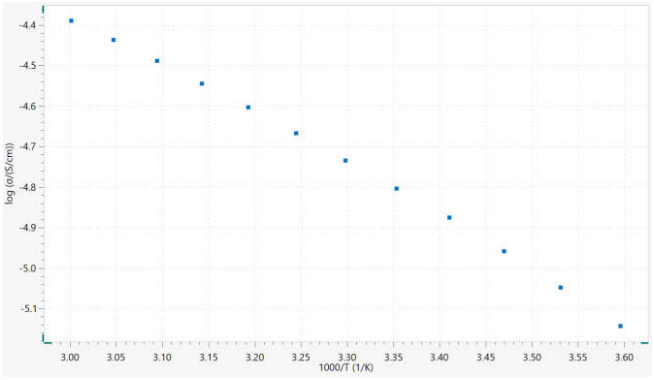


Abbildung 6. Das Arrhenius-Diagramm mit der Leitfähigkeit DC

Gemäß Abbildung 6 beträgt der natürliche Logarithmus der Leitfähigkeit bei 25 °C (3,35 1000/K) ≈ 4,8, woraus sich eine Leitfähigkeit von 8,2 mS/cm ergibt, die mit den Literaturdaten von 8,4 mS/cm[1] übereinstimmt.

FAZIT

Die Kombination des Metrohm Autolab Microcell HC-Systems mit Metrohm Autolab-Potentiostaten/Galvanostaten, die mit einem FRA32M-Modul ausgestattet sind, ermöglicht eine automatische Bestimmung der temperaturabhängigen σ_{DC}-Werte. Diese praktische Kombination bietet die Möglichkeit, sowohl Messungen als auch die Datenauswertung deutlich schneller durchzuführen.

REFERENZEN

1. Kang Xu, „N "Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries", Chemical Reviews, 2004, Vol. 104, No. 10.

CONTACT

Metrohm Schweiz AG
Industriestrasse 13
4800 Zofingen

info@metrohm.ch



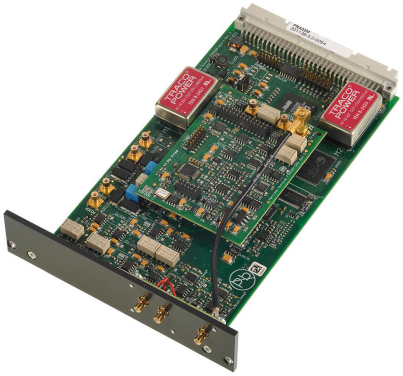
Autolab PGSTAT204

Der Autolab PGSTAT204 vereint eine kleine Standfläche mit modularer Bauweise. Das Gerät enthält einen Potentiostaten/Galvanostaten mit einer Ausgangsspannung von 20 V und einem Maximalstrom von 400 mA oder 10 A in Kombination mit dem BOOSTER10A. Der Potentiostat kann jederzeit um ein zusätzliches Modul erweitert werden, z. B. dem FRA32M, einem Modul für die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS).
Der PGSTAT204 ist ein kostengünstiges Gerät, das überall im Labor aufgestellt werden kann. Analoge und digitale Ein- und Ausgänge zum Steuern von Autolab-Zubehör und Peripheriegeräten sind verfügbar. Der PGSTAT204 enthält einen eingebauten Analogintegrator. In Kombination mit der leistungsfähigen Software NOVA kann er für die meisten Standardmessverfahren in der Elektrochemie eingesetzt werden.



Autolab PGSTAT302N

Dieser Hochleistungspotentiostat/Galvanostat mit einer Klemmspannung von 30 V und einer Bandbreite von 1 MHz ist in Verbindung mit unserem FRA32M-Modul speziell für die elektrochemische Impedanzspektroskopie geeignet.
Der PGSTAT302N ist der Nachfolger des beliebten PGSTAT30. Die maximale Stromstärke liegt bei 2 A. Mit dem BOOSTER20A kann der Stromstärkebereich auf 20 A erweitert werden. Die Stromauflösung beträgt 30 fA in einem Stromstärkebereich von 10 nA.



Modul für die elektrochemische Impedanzspektroskopie

Das FRA32M-Modul bietet die Voraussetzungen zur Durchführung von Impedanz- und elektrochemischen Impedanzmessungen in Kombination mit dem Autolab. Es ermöglicht sowohl potentiostatische als auch galvanostatische Impedanzmessungen über einen breiten Frequenzbereich von 10 µHz bis 32 MHz (in Kombination mit dem Autolab PGSTAT begrenzt auf 1 MHz). Zusätzlich zur klassischen EIS können die Benutzer mit der NOVA-Software weitere Signale von aussen modulieren, wie z. B. die Drehzahl einer rotierenden Scheibenelektrode oder die Frequenz einer Lichtquelle zur Durchführung elektrohydrodynamischer oder photomodulierter Impedanzspektroskopie.
Das FRA32M-Modul wird mit einer leistungsstarken Fit- und Simulationssoftware für die Analyse von Impedanzdaten geliefert.

Moderne Software für die elektrochemische Forschung

NOVA ist das Paket für die Steuerung aller Autolab-Geräte mit USB-Schnittstelle.

Entwickelt von Elektrochemikern für Elektrochemiker auf der Grundlage unserer zwanzigjährigen Erfahrung sowie der neuesten .NET-Software-Technologie, verschafft NOVA Ihrem Autolab-Potentiostat/Galvanostat ein höheres Leistungsvermögen und mehr Flexibilität.

Folgende Merkmale zeichnen die Software aus:

- Leistungsstarker und flexibler Methodeneditor
- Klare Übersicht über relevante Echtzeitdaten
- Leistungsfähige Werkzeuge für Datenanalyse und -darstellung
- Integrierte Steuerung für externe Geräte wie Liquid-Handling-Geräte von Metrohm

Laden Sie die aktuellste Version von NOVA herunter